

IVW - Schriftenreihe Band 58

Institut für Verbundwerkstoffe GmbH - Kaiserslautern

Patrick Rosso

Erfassung und Bewertung von
Grenzschichteffekten in neuartigen
kohlenstofffaserverstärkten Polymeren

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

Bibliographic information published by Die Deutsche Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data is available in the Internet at <<http://dnb.ddb.de>>.

Herausgeber: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH
Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb
Erwin-Schrödinger-Straße
TU Kaiserslautern, Gebäude 58
67663 Kaiserslautern
<http://www.ivw.uni-kl.de>

Verlag: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH

Druck: Technische Universität Kaiserslautern
ZBT – Abteilung Foto-Repro-Druck

D 386

© Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern 2005

Alle Rechte vorbehalten, auch das des auszugsweisen Nachdrucks, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Photographie, Mikroskopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und das der Übersetzung.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISSN 1615-021X
ISBN 3-934930-54-9

Erfassung und Bewertung von Grenzschichteffekten in neuartigen kohlenstofffaserverstärkten Polymeren

Vom Fachbereich für Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Patrick Rosso

aus Saarbrücken

Tag der mündlichen Prüfung:	10. Oktober 2005
Vorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. W. Brockmann
1. Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. K. Friedrich
2. Berichterstatter:	Dr. rer. nat. habil. B. Lauke

**»Keine Schuld ist dringender,
als die, Dank zu sagen.«
(*Marcus Tullius Cicero*)**

VORWORT

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2000 – 2005 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Werkstoffwissenschaft der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (IVW) an der Technischen Universität Kaiserslautern.

Ich danke Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Klaus Friedrich für die wissenschaftliche Betreuung und Förderung meiner Arbeit sowie die gewährten Freiräume, insbesondere im Rahmen meines Forschungsaufenthaltes in Japan und der zahlreichen Gelegenheiten, meine Arbeit auf internationaler Ebene zu präsentieren. Ich möchte mich ebenfalls bei Dr. rer. nat. habil. Bernd Lauke für die bereitwillige Übernahme des Korreferats und bei Prof. Dr.-Ing. Walter Brockmann für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission bedanken.

Mein besonderer Dank gilt ebenfalls Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. K. Friedrich, Herrn Prof. Dr.-Ing. J. Schuster (Fachhochschule Kaiserslautern) und Herrn Prof. Dr.-Ing. A.K. Schlarb (IVW) für die außerordentlich hilfreiche Unterstützung meines Vorhabens „Promotion“ als Fachhochschulabsolvent.

Dankend erwähnt sei auch die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Teilprojekts 3 der Forschergruppe DFG FOR 360 (Fr 675/32-1/2/3).

Den Mitarbeitern des IVW und den studentischen Hilfskräften danke ich für die fachliche Unterstützung und die gute Zusammenarbeit. Besonderer Dank gilt hierbei J. Peiter, N. Schmäling, T. Lehmann und O. Gryshchuk, die zum wesentlichen Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. J. Karger-Kocsis möchte ich für seine ständige Bereitschaft zur Diskussion meiner Ergebnisse und das Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat, herzlich danken. Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. K. Váradi (Budapest University of Technology and Economics) und seinen Mitarbeitern und Herrn Prof. Dr.-Ing. Lin Ye (University of Sydney) für die fruchtbaren Anregungen und wertvollen Diskussionen im Laufe meiner Arbeit.

Persönlich möchte ich mich bei B. Wetzels, C. Lenz, F. Weihrauch, D. Rodermund, P. Mang, M. Sommer, K. Gatos, K. Kameo, P. Tsotra und S. Wiedmer für die angenehme Zeit am Institut bedanken.

Von ganzem Herzen sei an dieser Stelle meiner gesamten Familie gedankt, deren Zuwendung, Verständnis, Rückhalt und Liebe mir den Weg hierhin geebnet hat.

Kurzfassung / Abstract	I
Abkürzungen und Formelzeichen	V
1 Einleitung.....	1
1.1 Faser-Kunststoff-Verbunde	1
1.2 Materialien und Fertigungsverfahren	3
1.3 Grenzflächenproblematik.....	5
2 Grundlagen und Stand der Technik	7
2.1 Mechanismen der Haftung (Adhäsion)	7
2.2 Oberflächenmodifizierung von Carbonfasern	10
2.3 Charakterisierung der Faser/Matrix-Grenzfläche/-schicht	14
2.3.1 Mikromechanik	14
2.3.2 Makromechanik.....	16
2.3.3 Bruchmechanik	18
2.3.4 Multifasertests	21
2.3.5 Korrelationsansätze.....	23
2.4 Finite Elemente Analyse.....	24
2.4.1 Allgemeines.....	24
2.4.2 Eigenspannungen	26
2.4.3 Steifigkeit im Verbund quer zur Faserachse.....	27
2.4.4 Kopplung zwischen Makro- und Mikromodell	28
3 Aufgabenstellung und Ziel der Arbeit	29
4 Experimentelles	31
4.1 Verwendete Materialien.....	31
4.1.1 Kohlenstofffasern	31

4.1.2	Duromere Matrixsysteme	32
4.2	Probenherstellung	34
4.3	Experimentelle Prüfmethoden	37
4.3.1	Mikromechanische Versuche	37
4.3.2	Makroskopische Versuche	38
4.3.3	Bruchmechanische Versuche.....	39
4.3.4	Faserbündeltests.....	39
4.3.5	Dynamisch Mechanische Thermoanalyse	40
4.3.6	Wasseraufnahme	40
4.3.7	Mikrostruktur und Fraktographie	41
4.3.8	Statistik	42
5	Ergebnisse und Diskussion	43
5.1	Auswahl geeigneter Kohlenstofffasern	43
5.2	Eigenschaften der Reinmatrixsysteme	47
5.3	Mikromechanik	53
5.3.1	Statische Kontaktwinkelmessung.....	53
5.3.2	Tropfenabscherversuche.....	55
5.4	Faserbündeltests.....	57
5.4.1	Broutman - Faserbündeltest.....	57
5.4.2	Querzugfaserbündeltest (QFT)	59
5.4.3	Weitere Faserbündeltests	64
5.5	FE-Modellierung des QFT	67
5.5.1	Erstellung des Makro- und Mikromodells	68
5.5.2	Spannungsverteilung und Einfluss der thermischen Eigenspannungen	73
5.5.3	Versagensanalyse.....	80

5.6	Makromechanik	83
5.6.1	Quasistatische Versuche.....	83
5.6.2	Einfluss erhöhter Temperaturen.....	88
5.6.3	Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse.....	89
5.7	Bruchmechanik.....	92
5.8	Einfluss von Feuchte	97
5.9	Korrelationen	100
6	Bewertung der Ergebnisse.....	104
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	107
8	Literaturverzeichnis.....	111
9	Anhang.....	127
10	Liste der Veröffentlichungen und studentischen Arbeiten	130

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Potenzial neuer Faser-Kunststoff-Verbunde auf Basis von Duromeren mit hybrider und interpenetrierender Struktur und Kohlenstofffasern analysiert. Die Motivation bestand darin, neue, innovative Harze im Hinblick auf ihren Einsatz als Matrixsysteme für Flüssigimprägnierverfahren zum Herstellen kontinuierlich kohlenstofffaserverstärkter Verbundwerkstoffe zu untersuchen. Besonderes Augenmerk lag hierbei auf der Ausbildung der Faser/Matrix-Grenzschicht und deren Einfluss auf das gesamte Eigenschaftsprofil der Verbunde.

Als Matrixsysteme wurden ein Vinylester-Urethan-Hybridharz (VEUH), eine mit Flüssigkautschuk (ETBN) modifizierte Variante dieses Harzsystems und eine Verbindung zwischen Epoxid (EP) und Vinylester (VE) verwendet. Nach Charakterisierung der Reinharzsysteme und der Auswahl einer geeigneten Kohlenstofffaser wurden Lamine im Harzinjektionsverfahren sowie im Nasswickelverfahren gefertigt.

Es hat sich gezeigt, dass konventionelle, mikromechanische Testmethoden zur Charakterisierung der Faser/Matrix-Grenzschicht unter Verwendung dieser Materialien nur bedingt anwendbar sind und die damit erzielten Ergebnisse nicht ausreichen, um Korrelationen mit den makromechanischen Kennwerten aufzustellen. Vielmehr erwiesen sich Faserbündeltests als eine gute Alternative, um wichtige Informationen in Bezug auf die Bildung und Charakterisierung der Grenzschicht zu erlangen. Beispielsweise reagierte der Querkugelfaserbündeltest (QFT) äußerst sensibel auf Änderungen in der Grenzschicht und ist nicht zuletzt aufgrund der Berücksichtigung mesomechanischer Aspekte besser geeignet, um makromechanische Tendenzen widerzuspiegeln. Aus diesem Grund und weiterhin mit dem Verdacht auf erheblich hohe Eigenspannungen in den VEUH-Verbunden wurde ein Makro/Mikro-Modell erstellt und mit Hilfe der Finiten Elemente Methode analysiert. Die Ergebnisse gaben sowohl Aufschluss über die Entwicklung der thermischen Eigenspannungen, als auch über Ort und Höhe der wirkenden Spannungskomponenten. Ein wichtiges Resultat war, dass über 75% der relevanten Spannungskomponenten bereits bei der Abkühlung durch die induzierten thermischen Eigenspannungen entstehen. Weiterhin standen die Ergebnisse im

Einklang mit experimentell ermittelten Daten und mikroskopisch beobachteten Ereignissen. So konnte gezeigt werden, dass die herrschenden Spannungszustände in guter Annäherung die auftretenden Versagensmechanismen beschreiben.

Des Weiteren wurden mehrere neue Ansätze zur Ergebnisinterpretation verschiedener Testmethoden verfolgt. Diese Vorgehensweisen lieferten ebenfalls Informationen über den Status der Faser/Matrix-Grenzschicht. Es wurde insbesondere bei den in dieser Arbeit untersuchten neuartigen Harzsystemen deutlich, dass bisher gewonnenes Fachwissen auf dem Gebiet der Faser/Matrix-Grenzfläche nicht zwingend auf neue Materialkombinationen übertragbar ist. Ferner verweisen die Ergebnisse auf die Ernsthaftigkeit der Grenzschichtproblematik in FKV, da deutlich herausgearbeitet wird, wie breit das Spektrum sein kann, über das sich der Einfluss der Faser/Matrix-Grenzschicht erstreckt.

Abstract

Within this study, the potential of new polymer composites based on thermosets with hybrid and interpenetrating structures and carbon fibres was analysed. The motivation was to investigate new, innovative resin systems with regard to their use as matrix materials for producing continuous fibre reinforced composites by liquid composite moulding techniques. Here, attention should be paid particularly on the formation of the fibre/matrix-interphase and its influence on the performance of the composites.

The matrix systems used were a vinylester-urethane-hybrid resin (VEUH), a liquid rubber (ETBN) modified VEUH and a combination of vinylester and epoxy (VE/EP), whereas the latter forms an interpenetrating network structure. After characterisation of the pure resins and the selection of a suitable carbon fibre, laminates were produced by resin transfer moulding (RTM) and filament wet winding technique.

It was found, that the application of conventional, micromechanical testing methods, normally used for characterisation of the fibre/matrix-interphase, did not deliver satisfying results in order to draw conclusions to the macromechanical behaviour of the laminates. However, fibre bundle tests were alternatively established, which should act as a “link” between micro- and macromechanics. Apparently, the transverse-tensile fibre bundle test (QFT) seemed to react rather sensitive to changes in the interphase as a result of taking mesomechanical aspects into consideration as well. The results reflected the tendencies obtained by the macromechanical tests.

In order to learn more about the location and the extent of the acting stresses in the QFT, and, additionally the evaluation of the thermal residual stresses, a macro/micro model was prepared for a finite element analysis. The general aim regarding macro/micro models for composite materials is to study the microstructure as part of the macro structure, i.e. to study the behaviour of the fibre-matrix microstructure as a segment of the macroscopic part. Studying the history of the developing stresses showed, that the larger fraction of the total stresses until failure occurs (up to 75%) was due to the implicated thermal residual stresses. Moreover, the FE-results were consistent with experimental data and experimentally observed events. The distribution of the acting shear stresses and normal stresses were in good agreement

with the failure mechanisms observed by fractographical analysis of tested specimens.

Furthermore, it has been followed several new approaches to interpret the results of different testing methods in relation to fibre/matrix-interphase characterisation. It became apparent, that the knowledge about the fibre/matrix interface gained up to now can not be compulsory transferred to new material combinations. Since it was highlighted, how broad the spectrum of the influence of the fibre/matrix-interphase can be, the outcome of this work emphasises the seriousness of interphase-phenomena in polymer fibre composites.

Abkürzungen

AFM	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
AL	Aliphatisch
BFT	Broutman Faserbündeltest
Bis-A	Bisphenol-A
C	Carbon (Kohlenstoff)
CAL	Cycloaliphatisch
CF	Carbon Fiber (Kohlenstofffaser)
CFK	Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe
CT	Compact Tension
DCB	Double Cantilever Beam
DMTA	Dynamisch Mechanische Thermoanalyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Wärmefluss-Kalorimetrie)
ENF	End Notched Flexure
EP	Epoxid
ESIS	European Structural Integrity Society
ETBN	Epoxid-terminiertes Butadien/Nitril Copolymer
FBS	Faserbündelschicht
FEA	Finite Elemente Analyse
FEM	Finite Elemente Methode oder Modell
FKV	Faser-Kunststoff-Verbunde
FT-IR	Fourier-Transform Infrarot-Spektroskopie
GF	Glasfaser
IFSS	Interfacial Shear Strength (Grenzflächenscherfestigkeit)
ILSS	Interlaminar Shear Strength (Interlaminare Scherfestigkeit)

ISOCY	Isocyanat
LCM	Liquid Composite Moulding (Flüssigimprägnierverfahren)
MROM	Modified Rule of Mixture (modifizierte Mischungsregel)
OXZ	Oxazolidon
PTFE	Polytetrafluorethylen
QFT	Querzugfaserbündeltest
REM	Rasterelektronenmikroskopie
ROM	Rule of Mixture (Mischungsregel)
RTM	Resin Transfer Moulding (Harzinjektionsverfahren)
SBS	Short Beam Shear (Kurzbalgenbiegeversuch)
UD	Unidirektional
URT	Urethan
VE	Vinylester
VEUH	Vinylester Urethan Hybridharz
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgen-Photoelektronen-spektroskopie)

Formelzeichen

D	[mm ² /s]	Diffusionskoeffizient
d	[mm]	Dicke
D _F	[mm]	Faserdurchmesser
d _{Gr}	[mm]	Grenzschichtdicke
E	[MPa]	Elastizitätsmodul, E-Modul
E*	[MPa]	komplexer Dynamischer Modul

E_{22}	[MPa]	Elastizitätsmodul des unidirektionalen Verbunds quer zur Faserrichtung
$E_{B,0^\circ}$	[MPa]	Biegemodul des unidirektionalen Verbunds in Faserrichtung
$E_{B,0^\circ/90^\circ}$	[MPa]	Biegemodul des $[0,90]_{2S}$ Verbunds
F	[N]	Kraft
f_E	[%]	Dehnungsüberhöhungsfaktor
G	[kJ/m ²]	Bei inkrementellem Risswachstum freigesetzte Energie
G_{12}	[MPa]	Schubmodul
G_c	[kJ/m ²]	kritische Energiefreisetzungsrate (Bruchenergie)
G_{IC}	[kJ/m ²]	kritische Energiefreisetzungsrate (Bruchenergie) unter Mode I Belastung
G_{IIC}	[kJ/m ²]	kritische Energiefreisetzungsrate (Bruchenergie) unter Mode II Belastung
K_c	[MPa*m ^{1/2}]	Spannungsintensitätsfaktor (Bruchzähigkeit)
L	[mm]	Einbettlänge
R_a	[nm]	Mittenrauhwert
T	[°C]	Temperatur
$\tan \delta$	[1]	Verlustfaktor (Tangens der Phasenverschiebung)
T_g	[°C]	Glasübergangstemperatur
W_a	[J]	Adhäsionsarbeit
W_s	[%]	Sättigungswert der Wasseraufnahme
Φ_F	[%]	Faservolumenanteil
ϑ	[°]	Randwinkel
α	[°C ⁻¹]	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
ε_{zug}	[%]	Zugdehnung der Reinmatrix

γ_L	[mN/m]	Oberflächenspannung einer Flüssigkeit
γ_{LV}	[mN/m]	Grenzflächenspannung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase
γ_s	[mN/m]	Oberflächenspannung eines Substrats im Vakuum
γ_{SL}	[mN/m]	Grenzflächenspannung zwischen fester und flüssiger Phase
γ_{SV}	[mN/m]	Grenzflächenspannung zwischen fester und gasförmiger Phase
φ	[°]	Statischer Kontaktwinkel
ν	[1]	Querkontraktionszahl
π_e	[MPa]	Gleichgewichtsspreitdruck
σ_0	[MPa]	Oktaedernormalspannung
$\sigma_{1,2,3}$	[MPa]	Hauptnormalspannungen mit Richtung 1,2,3
σ_{Mises}	[MPa]	von Mises Spannung
σ_{QFT}	[MPa]	Bruchspannung beim QFT
σ_x	[MPa]	Spannungskomponente in x-Richtung
σ_y	[MPa]	Spannungskomponente in y-Richtung
σ_z	[MPa]	Spannungskomponente in z-Richtung
σ_{zug}	[MPa]	Zugfestigkeit der Reinmatrix
σ_{Biege}	[MPa]	Biegefestigkeit der Reinmatrix
$\sigma_{B, 0^\circ}$	[MPa]	Biegefestigkeit des unidirektionalen Verbunds in Faserrichtung
$\sigma_{B, 0/90}$	[MPa]	Biegefestigkeit des [0/90] _{2S} Verbunds
$\sigma_{B, 45}$	[MPa]	Biegefestigkeit des [+45/-45] _{2S} Verbunds
$\sigma_{B, 90^\circ}$	[MPa]	Biegefestigkeit des unidirektionalen Verbunds quer zur Faserrichtung

$\sigma_{Z,0/90}$	[MPa]	Zugfestigkeit des $[0/90]_{2S}$ Verbunds
$\sigma_{Z,0^\circ}$	[MPa]	Zugfestigkeit des unidirektionalen Verbunds in Faserrichtung
$\sigma_{Z,90^\circ}$	[MPa]	Zugfestigkeit des unidirektionalen Verbunds quer zur Faserrichtung
τ_0	[MPa]	Oktaederschubspannung
τ_{12}	[MPa]	Schubfestigkeit
$\tau_{\text{int.}}$	[MPa]	Scheinbare Interlaminare Scherfestigkeit
τ_{Lauke}	[MPa]	Scherfestigkeit (Prüfungsanordnung nach Lauke)
τ_{xz}	[MPa]	Scherspannungskomponente in der xz-Ebene
ζ	[mV]	Strömungspotenzial

**»Probleme kann man niemals
mit derselben Denkweise lösen,
durch die sie entstanden sind.«
(*Albert Einstein*)**

1 Einleitung

1.1 Faser-Kunststoff-Verbunde

Faser-Kunststoff-Verbunde (FKV) werden mittlerweile seit über 50 Jahren im industriellen Maßstab erfolgreich eingesetzt. Die primären Merkmale von Faserverbundwerkstoffen mit einer Kunststoffmatrix sind hohe Festigkeit und Steifigkeit, kombiniert mit einer relativ geringen Dichte [1]. Neben diesen wesentlichen Vorzügen weisen FKV jedoch noch eine Menge weiterer praxisrelevanter Eigenschaften auf, wie z.B. Korrosions- und Witterungsbeständigkeit, extrem günstiges Ermüdungsverhalten, Transparenz für elektromagnetische Wellen, geringe thermische Ausdehnung, gute Dämpfungseigenschaften und hohes Energieabsorptionsvermögen [2]. Diese spezifischen Werkstoffcharakteristika prädestinierten FKV zum Einsatz in Hochtechnologiesektoren wie zum Beispiel der Luft- und Raumfahrtindustrie. Mittlerweile reicht der Einsatz von FKV von Verkehrs- und Transportwesen über Bauwesen und Energietechnik bis hin zu Sport- und Freizeitanwendungen. Bild 1.1 zeigt die Verteilung des europäischen FKV-Marktes nach Anwendungsfeldern im Jahre 2002 [3].

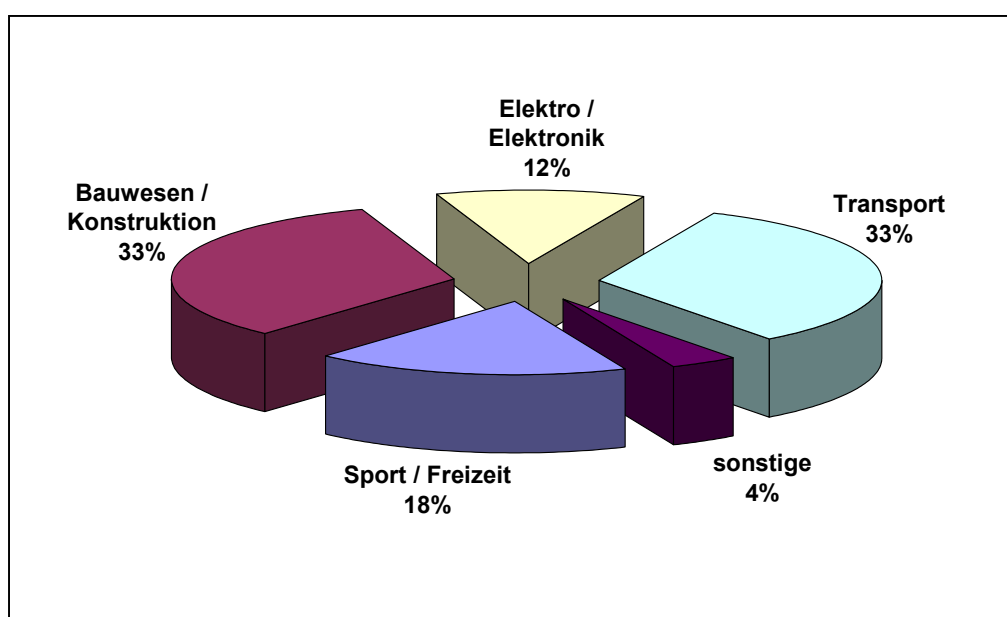


Bild 1.1: Aufteilung des FKV-Marktes in Europa nach Anwendungsfeldern 2002 [3]

„Der verschärfte Wettbewerb auf den Weltmärkten und der damit erzeugte zusätzliche Innovationsdruck hinsichtlich der Verbesserung der technologischen und ökonomischen Produktcharakteristika stellt bei der Entwicklung neuer Produkte immer höhere Anforderungen an die zu verwendeten Werkstoffe“ [1]. Ein Paradebeispiel stellt der am 18. Januar 2005 von Airbus vorgestellte A380 dar, das derzeit größte Passagierflugzeug der Welt. Hierbei wurde ein Strukturgewichtsanteil von etwa 30% unter Verwendung von kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen (CFK) realisiert. Boeing plant diesen sogar auf 50% bei der „Dreamliner 7E7“-Serie zu erweitern. Bild 1.2 macht deutlich, dass im Hinblick auf Anforderungen an Größe, Nutzlast, Geschwindigkeit und Reichweite nicht mehr auf FKV verzichtet werden kann.

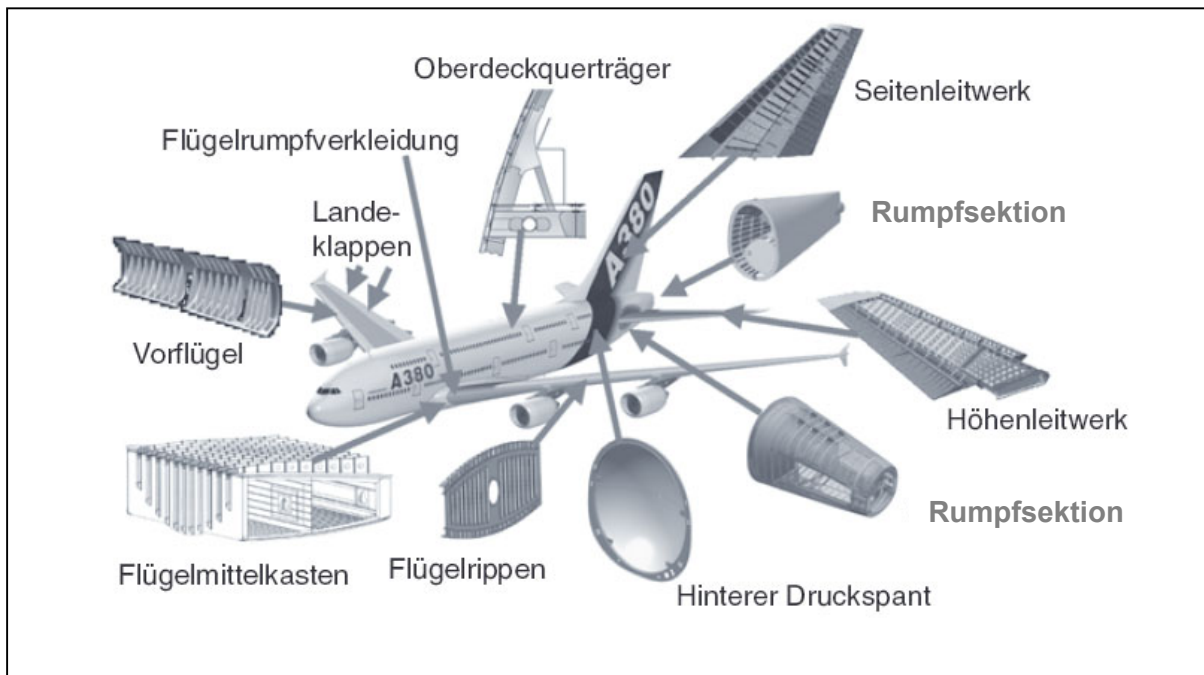


Bild 1.2: Airbus A380: FKV-Strukturbauteile [4]

Aber auch in anderen Bereichen führte der Einsatz von FKV zu großen individuellen Erfolgen. Hiervon seien im Folgenden nur einige Produkte exemplarisch genannt: Druckbehälter, Rotorblätter für Windkraftträder, Außenhaut des ICE, Strukturbauteile im SLR der DaimlerChrysler AG oder des M3 CSL der BMW AG und die „CFK-Zelle“ im Formel-1 Rennsport.

1.2 Materialien und Fertigungsverfahren

Die Materialauswahl, d.h. die Auswahl der einzelnen Komponenten eines Verbundwerkstoffes, sollte primär immer auf die Endanwendung, bzw. auf ein bestimmtes Einsatzgebiet des Werkstoffes, abzielen. So müssen zunächst dem Anforderungskatalog entsprechend die Werkstoffauswahl eingeeengt und mögliche Kombinationen klassifiziert werden. Wichtig ist hierbei für den späteren Kunden insbesondere die Balance zwischen Wirtschaftlichkeit und Performance.

Grundsätzlich setzt sich ein FKV immer aus einer polymeren Matrix und einer oder mehreren Verstärkungskomponenten zusammen. Hierbei kann z.B. auch ein bereits modifizierter Kunststoff, etwa mit Gummi- oder Mineralpartikeln versetzt, als Matrixsystem zum Einsatz kommen. Dabei sind Polymere von der Struktur her viel komplexer als Metalle oder Keramiken [5]. Man unterscheidet generell zwischen Thermoplasten und Duroplasten [6]. Der Einsatz von Thermoplasten als Matrix in faserverstärkten Verbundmaterialien gewinnt in letzter Zeit zwar immer mehr an Bedeutung, jedoch dominiert aktuell immer noch deutlich der Einsatz von Duroplasten. Bei Thermoplasten sind Standardkunststoffe/Massenkunststoffe (Polyethylen, Polypropylen u.a.), technische Kunststoffe/Ingenieurstoffe (Polyamid, Polycarbonat, Polyethylenterephthalat u.a.) und Hochleistungskunststoffe (Polyetherketone, Polyimide u.a.) als Matrix anzufinden, wobei Epoxidharze (EP), Vinylesterharze (VE) und ungesättigte Polyesterharze vorwiegend als Duroplast-Matrizes in FKV verwendet werden. Ein wichtiger Vorteil duroplastischer Verbundwerkstoffe gegenüber den thermoplastischen ist die Gewährleistung einer problemlosen Imprägnierung der Verstärkungsstrukturen durch die niedrige Viskosität und die hierfür in großer Anzahl zur Verfügung stehenden, ausgereiften Verarbeitungsverfahren. Die Imprägniergüte ist ein wesentlicher Faktor im Hinblick auf die Ausbildung der Faser/Matrix-Grenzschicht und somit auch auf das Eigenschaftsprofil des jeweiligen Verbundes. Es existieren bereits in-situ polymerisierende thermoplastische - jedoch duroplastisch verarbeitbare - Matrixsysteme auf Basis von Polyamid [7] oder Polybutylenterephthalat [8] mit dem Ziel, eine möglichst geringe Viskosität während des Verarbeitungsprozesses aufweisen zu können. Leider liegt das Preisniveau dieser Alternativen derzeit noch zu hoch.

Als klassische Verstärkungsfasern in FKV werden Glas-, Kohlenstoff- und Aramidfasern eingesetzt. Ferner gewinnen auch Polyethylen- und zunehmend auch Naturfasern (Basalt, Jute, Flachs) an Bedeutung. Für die Anwendung in Hochleistungsverbundwerkstoffen zeichnen sich Kohlenstofffasern (Carbonfasern) durch eine Reihe hervorragender Eigenschaften, wie z.B. hohe Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul in Faserrichtung, thermische Stabilität, gute Beständigkeit gegenüber Säuren, Basen und organischen Lösungsmitteln, keine Feuchtaufnahme und Korrosionsbeständigkeit besonders aus. Die Zusammensetzung und Struktur von CF hängt zum Teil vom Precursormaterial und der Herstellung ab [9] und weist somit neben Kohlenstoff auch noch Anteile von Stickstoff und Sauerstoff auf. Man unterscheidet zwischen hochfesten, ultrahochfesten, Zwischenmodul-, Hochmodul- und Ultrahochmodulfasern, die sich alle in ihren mechanischen Eigenschaften unterscheiden. Alle Kohlenstofffasern besitzen aufgrund ihrer Struktur [10] anisotrope Eigenschaften.

Die Auswahl eines geeigneten Herstellungsverfahrens basiert meistens auf verschiedenen Beurteilungskriterien [11]. Durch die Betrachtung der Bauteilgröße/-geometrie, Formkomplexität, Faserorientierung/-positionierung, Maßhaltigkeit, Investitionsausgaben und Zykluszeit können zur Analyse der Herstellungsverfahren mehrere Portfolios erstellt werden, um ein entsprechendes Fertigungsverfahren zu favorisieren [12]. Weiterhin spielen bei der Auswahl die zu erreichende Zielstückzahl und die geforderte Bauteilqualität eine bedeutende Rolle. Hieraus ergibt sich, dass Flüssigimprägnierverfahren (Liquid Composite Moulding, LCM), im Speziellen das Harzinjektionsverfahren (Resin Transfer Moulding, RTM), eine nahezu optimale Lösung bezüglich oben genannter Faktoren darstellt. Das Potenzial dieses Herstellungsverfahrens liegt in der Variationsvielfalt des Prozesses, um so individuellen Problemstellungen maßgeschneiderte Lösungen bieten zu können. Textile Halbzeuge (Gewebe, Gelege, Gewirke, u.a.) oder auch Preforms (ein der Bauteilgeometrie (3D) entsprechendes Verstärkungsgebilde, vernäht oder gebunden) können beliebig als Verstärkungsstruktur gewählt werden. Durch einen relativ geringen Investitionsaufwand können qualitativ hochwertige, kontinuierlich faserverstärkte Verbundwerkstoffe hergestellt werden. Die hierbei zu berücksichtigenden Faktoren wurden umfangreich in [13] herausgearbeitet.

1.3 Grenzflächenproblematik

Die thermodynamische Interpretation einer Grenzfläche geht auf Gibbs [14] zurück, der mathematisch (energetisch) das Trennen einer Fläche betrachtet, die allerdings kein Volumen besitzt. Die Formulierungen sind jedoch in der Praxis nicht von Bedeutung. Guggenheim [15] weist der Grenzfläche schließlich eine definierte Dicke zu.

Grundsätzlich übernimmt die Grenzfläche zwischen Verstärkungsfaser und polymerer Matrix in Faserkunststoffverbunden eine wichtige Rolle, da sie einen dominierenden Einfluss auf Festigkeit, Steifigkeit und Zähigkeit des Verbundes ausübt und weiterhin auch maßgeblich das Versagensverhalten bei einer Belastung mitbestimmt. Hierbei unterstützt sie im Wesentlichen die Lastübertragung von der Matrix auf die Verstärkungsfaser und kann während des Versagens zusätzlich Energie absorbieren.

Stellt man sich im Zweidimensionalen die Fläche einer kreisrunden Kohlenstofffaser vor, so wird die Kontaktzone zwischen Faser und umgebender Matrix als Grenzfläche („Interface“) definiert. Beim Überschreiten dieser Berührungsphase zweier aneinander angrenzender Stoffphasen ändern sich die physikalischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung sprunghaft. Da die Grenzfläche jedoch eine Dicke besitzt, spricht man bei Betrachtung im Dreidimensionalen von einer Grenzschicht („Interphase“). Innerhalb dieser Grenzphase kann sich ein Eigenschaftsgradient einstellen, der sich als Übergang zur nächsten Phase definiert. Die Ausdehnung, Begrenzung und Dimension der Grenzphase kann man meistens nicht genau angeben. Bild 1.3 zeigt den Einfluss einer angenommenen Grenzschichtdicke d_{GR} in Abhängigkeit des Faservolumengehaltes auf die Präsenz der Grenzschicht im Gesamtvolumen eines Verbundes. Hierbei wird aus Gründen der besseren Veranschaulichung (lineare Abhängigkeiten) eine quadratische Faseranordnung gewählt, die sogar noch eine konservativere Betrachtung der Faserverteilung in einem kontinuierlich unidirektionalen, kohlenstofffaserverstärktem Verbund widerspiegelt als bei einer hexagonalen Anordnung der Fasern. Es ist deutlich erkennbar, dass z.B. bei einer durchaus realen Annahme von $d_{GR}=0,25 \mu\text{m}$ bei einem Faservolumengehalt von 60% bereits mehr als 10% Grenzschicht im Gesamtvolumen enthalten sind.

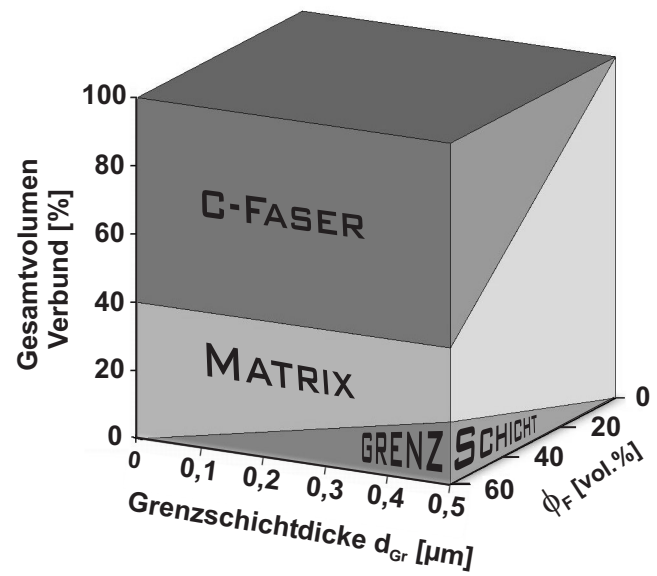
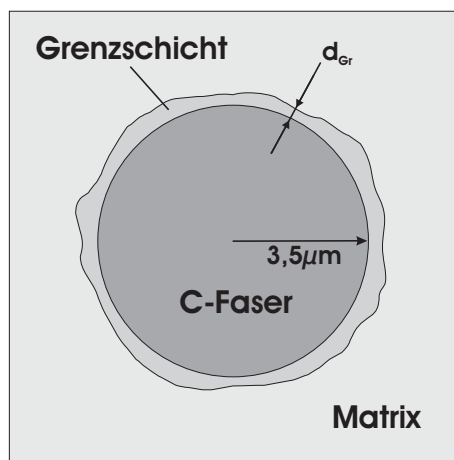


Bild 1.3: Einfluss der Grenzschichtdicke d_{Gr} auf das Gesamtvolumen eines kontinuierlich unidirektional CF-verstärkten Laminats

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Mechanismen der Haftung (Adhäsion)

Die Theorie der thermodynamischen Adhäsion beruht auf Überlegungen zu Oberflächen- und Grenzflächenspannungen, die unter Betrachtung eines makromechanischen Modells von Young [16] aufgestellt wurden. Das Phänomen der Benetzung lässt sich anhand eines Flüssigkeitstropfens, der auf eine ideal glatte, ebene und homogene Oberfläche gebracht wird, wie folgt beschreiben: Unter der Annahme, dass Flüssigkeit und Feststoff nicht miteinander mischbar sind und keine chemische oder sonstige irreversible Bindung eingehen, kommt es nach dem Kontakt aufgrund des sich einstellenden Gleichgewichtszustandes der drei Phasen und der wirkenden Oberflächen- und Grenzflächenspannungen zur Ausbildung eines Tropfens unter einem bestimmten Randwinkel (siehe Bild 2.1). Das Gleichgewicht kann beschrieben werden:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \vartheta \quad (1)$$

Dabei kennzeichnet γ_{SV} die Grenzflächenspannung zwischen fester und gasförmiger Phase, γ_{SL} diejenige zwischen fester und flüssiger und γ_{LV} die zwischen flüssiger und gasförmiger Phase.

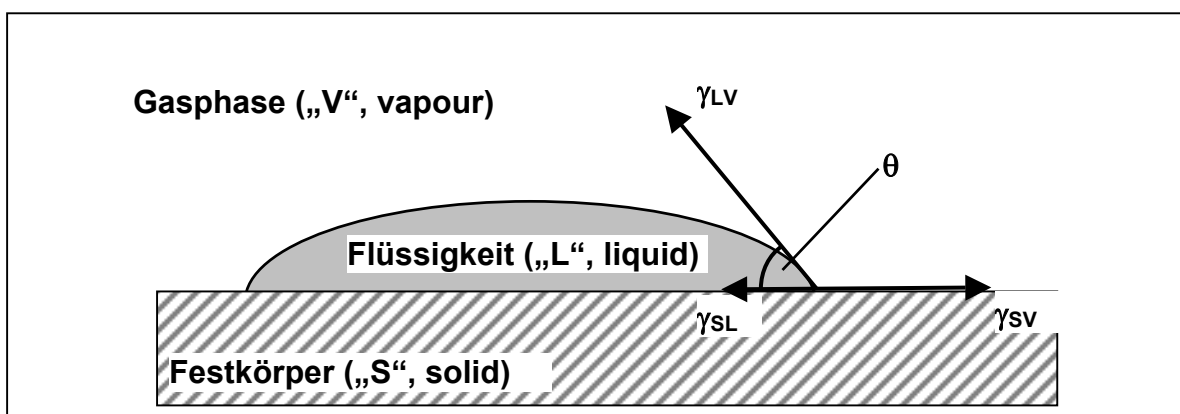


Bild 2.1: Dreiphasengleichgewicht bei Benetzungsvorgängen

Ist der Randwinkel $\vartheta=0$, so spricht man von vollständiger Benetzung, wobei ein dünner Flüssigkeitsfilm entsteht. Ansonsten stellt der Randwinkel ein Maß für die

Benetzungsfähigkeit eines Substrats dar. Im Falle von $\vartheta > 90^\circ$ erfolgt keine Benetzung. Bei Systemen mit Kontaktwinkeln größer 10° , kann aufgrund der Vernachlässigbarkeit des Gleichgewichtsspreitdrucks (π_e), γ_{sv} gleich der Oberflächenspannung des Substrats im Vakuum γ_s gesetzt werden [17]. Weiterhin wird bei einer Wechselwirkung (Adsorption) der Flüssigkeit mit der (gesättigten) eigenen Gasphase keine Änderung in der Oberflächenenergie angenommen, so dass $\gamma_{LV} = \gamma_L$ gesetzt werden kann. Somit ergibt sich eine Formel in reduzierter Form, die Young'sche-Gleichung:

$$\gamma_L \cos \vartheta = \gamma_s - \gamma_{SL} \quad (2)$$

Die klassische Definition der Adhäsionsarbeit W_a wurde von Dupré aufgestellt:

$$W_a = \gamma_\alpha + \gamma_\beta - \gamma_{\alpha\beta} \quad (3)$$

Es handelt sich hierbei um diejenige Energie, die benötigt wird, um zwei sich berührende und im Gleichgewicht befindliche Phasen α und β reversibel zu trennen. Bei Betrachtung des Systems fest (S) – flüssig (L) ergibt sich

$$W_a = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (4)$$

Im Umkehrschluss entspricht W_a auch dem Energiebetrag, der bei der Entstehung der Grenzfläche fest/flüssig gegenüber dem unbenetzten Zustand frei wird. Setzt man Gleichung (2) in (4) erhält man die Young-Dupré-Gleichung:

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos \vartheta) \quad (5)$$

Dies bedeutet, dass die Adhäsionsarbeit abnimmt, wenn sich die Oberflächenspannungen verringern und die Grenzflächenspannung zwischen den Phasen zunimmt. Inwiefern nun Zusammenhänge zwischen Oberflächenenergien oder allgemein Adhäsion im Hinblick auf Haftfestigkeit oder beispielsweise der Bruchenergie bestehen, wurde in verschiedenen Modellen von Wu [14] formuliert. So postuliert er folgende optimale Bedingungen, um eine gute Adhäsion zu erreichen: die Polaritäten beider Phasen bei einem Spreitkoeffizienten von null und möglichst gleichen Oberflächenspannungen sind annähernd gleich. Somit ergibt sich die Notwendigkeit der Messung von Benetzungseigenschaften oder Oberflächenenergien von Einzelfasern und Matrix. Generell stehen hierfür zwei verschiedene Ansätze zur Verfügung, nämlich die statische und die dynamische Kontaktwinkelmessung. Bei der statischen Kontaktwinkelmessung wird ein Matrixtropfen (oder eine andere Flüssigkeit) visuell (meist unter einem Lichtmikroskop) vermessen, d.h. der Randwinkel mittels einer im Okular befindlichen Skalierung erfasst. Da diese Methode sehr subjektiv und stets mit individuellen Fehlern behaftet ist, gibt es auch die Möglichkeit, nach Bestimmung der Tropfenlänge, maximalem Tropfenradius und Faserdurchmesser den Randwinkel durch die herrschende Druckdifferenz zwischen den Phasen mathematisch zu errechnen [18,19,20]. Bei der dynamischen Kontaktwinkelmessung bedient man sich der „inversen“ Wilhelmy Methode [21]. Durch das Eintauchen und Herausziehen einer an einer Kraftmessdose befindlichen Einzelfaser können durch Betrachtung des Kräftegleichgewichts die Kosini des Eintauch- und Rückzugwinkels bestimmt werden. Sind die Oberflächenspannungen diverser Testflüssigkeiten bekannt, können mit Hilfe verschiedener Datenreduktionsmethoden die Oberflächenspannungen der Einzelfasern ermittelt werden. Eine etablierte Methode hierfür ist die Methode nach Owens und Wendt [22], die es zusätzlich erlaubt, die Oberflächenenergie in einen dispersen und polaren Anteil aufzuteilen. In [23] wird aufgezeigt, dass keine großen Unterschiede in den Ergebnissen zwischen den zwei hier vorgestellten Messmethoden (statisch und dynamisch) und einer weiteren (Laser Beam Kontaktwinkelmessung) bestehen.

Grundlegend können verschiedene Mechanismen, allein oder gemeinsam, in jedem individuellen System zur Adhäsion beitragen. Eine notwendige Bedingung für gute Adhäsion ist der „innige“ Kontakt beider Phasen auf molekularer Ebene. In Bezug auf

Verbundwerkstoffe werden meistens vier verschiedene Mechanismen angesprochen [24,25]: Interdiffusion, chemische Wechselwirkungen (Dipol-Dipol, Wasserstoffbrücken, durchdringende Netzwerke), elektrostatische Anziehung und mechanische Verankerung (Benetzung rauer Oberflächen). Dabei können speziell die Interdiffusion und chemische Wechselwirkungen bei EP/CF oder VE/CF für eine Gradientenausbildung der Interphase verantwortlich sein [26]. Es wurde festgestellt, dass die Adhäsion zwischen CF und VE generell geringer ist als die zwischen CF und EP [27]. Als Grund hierfür wird die bevorzugte chemische und physikalische Adsorption der Vinylester Monomere und seiner Additive an der Faseroberfläche angegeben.

Weitere interessante Methoden zur Quantifizierung der Adhäsion sind z.B. die direkte Bestimmung der Adhäsionsarbeit durch die inverse Gaschromatographie [28] oder etwa elektrokinetische Betrachtungen [29], d.h. die Bestimmung des Strömungspotenzials ζ .

2.2 Oberflächenmodifizierung von Carbonfasern

Die Oberflächen von Verstärkungsfasern werden im Allgemeinen modifiziert bzw. ausgerüstet, um sie einerseits während des Verarbeitungsprozesses vor Beschädigung zu schützen und die Verarbeitbarkeit zu erleichtern (Schutzfunktion), andererseits aber auch, um eine gute Imprägnierbarkeit und Benetzung sicherzustellen (Filmbildnerfunktion). Zudem soll über die Möglichkeit zur Ausbildung chemischer Bindungen eine gute Haftung zwischen Faser und Matrixpolymer vermittelt werden (Haftvermittlerfunktion).

Da die Haftungseigenschaften der Kohlenstofffasern (CF) von Natur aus eher schlecht sind, werden vor allem Faseroberflächenbehandlungen zur Haftungsverbesserung eingesetzt. Das soll in erster Linie über die Erzeugung reaktiver Gruppen auf der Faseroberfläche selbst erfolgen. Bei allen derzeit gebräuchlichen industriellen Verfahren wird die Oberfläche der Fasern anoxidiert, um eine möglichst große Anzahl von funktionellen Gruppen zu erzeugen, die wiederum mit den reaktiven Partnergruppen im Matrixsystem chemische Bindungen eingehen können. Dabei sind im besonderen die stark sauren Carboxylgruppen für eine gute

Adhäsion zu basischen Polymeren verantwortlich. Allerdings ist die Anzahl der an der Faseroberfläche erzeugten funktionellen Gruppen von der physikalischen Struktur (Graphitisierung, Ausrichtung) und der Mikro-Topographie der Faser selbst abhängig. Änderungen in der Oberflächenrauigkeit der Faseroberfläche kann durch kryogene Behandlung der Fasern hervorgerufen werden. Hierbei schälen sich laut Rashkovan [30] amorphe Pyrolysatrückstände vom hochorientierten Faserkern aufgrund unterschiedlicher linearer Ausdehnung und dadurch entstehende Scherkräfte während der Behandlung ab. Dies erhöht zum Einen die Faserfestigkeit bei Verringerung des Faserdurchmessers, und zum Anderen können durch mechanische Verankerungen die späteren Verbundeigenschaften verbessert werden [31,32].

Nach der Oberflächenaktivierung erfolgt bei CF eine Oberflächenbeschichtung, die in erster Linie die Filamente zu einem Roving verkleben soll, um so die Verarbeitbarkeit zu verbessern und Faserbeschädigungen vorzubeugen. Dieses sogenannte Faserfinish hat im günstigsten Fall die gleiche chemische Zusammensetzung wie die spätere Matrix und soll ebenso auch das Benetzungsverhalten der Fasern verbessern und gewissermaßen ihre Oberflächenreaktivität konservieren. Hierbei sind die Struktur dieses Faserfinishes und die Art seiner Aufbringung von großer Bedeutung für die mechanischen Eigenschaften des Verbundes, allerdings auch das Geheimnis der Faserhersteller. Die Rezeptur der Faserschlichte ist dem Kunden nicht zugänglich, lässt sich aber aufgrund verschiedener Charakterisierungsmöglichkeiten in etwa ermitteln. So kann der Effekt verschiedener Behandlungen von Carbonfasern auf die Oberflächenchemie erfolgreich durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) aufgezeigt werden [33,34]. Weiterhin kann XPS hilfreich sein, um die Bindungsarten qualitativ und quantitativ zu beschreiben [35]. Ein Vergleich bestehender moderner Methoden der Oberflächenanalyse kann in [36] nachgelesen werden.

Äußerst interessant gestaltet sich die Tatsache, dass auf einer luft- und raumfahrtzertifizierten Kohlenstofffaser ca. 1,3 Gew.% Schlichteauftrag enthalten ist, d.h. in einem FKV mit ca. 70 Gew.% Fasern über 0,9 Gew.% Faserschlichte enthalten, wie Bild 2.2 verdeutlicht. Hier kann man durchaus bereits von einer Matrixmodifikation durch die reaktive Faserschlichte sprechen. Darüber hinaus kann

davon ausgegangen werden, dass die Zusammensetzung des Sizing einen enormen Einfluss auf die Ausbildung der Grenzschicht ausübt.

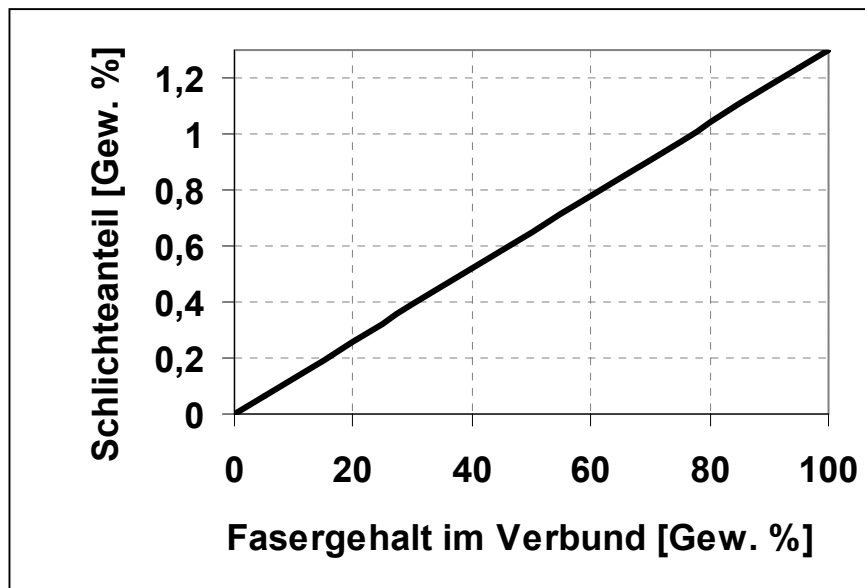


Bild 2.2: Schlichteanteil im Gesamtverbund bei 1,3 Gew.% Schlichte

In [37] wurde beispielsweise deutlich herausgearbeitet, wie die Zugabe von nur 20 Gew.% CF mit 1,3 Gew.% handelsüblichem EP-Sizing in Vinylester ein im Gegensatz zum unverstärkten System bis zu 84% höheren Wärmestrom bei isothermer Härtung aufweist (Messung mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie, DSC). Dies bedeutet: Nicht allein die Zugabe von Fasern, sondern besonders die Präsenz von Sizing hat einen dramatischen Einfluss auf die Reaktionskinetik im System basierend auf VE (siehe Bild 2.3).

Ähnliche Effekte konnten unter Verwendung von unbehandelten und verschieden oxidierten CF in einer Epoxidharzmatrix nachgewiesen werden [38]. Die Reaktionskinetik wurde ebenfalls mittels DSC erfasst und parallel hierzu konnte die Vernetzungschemie durch FT-IR (Fourier Transform - Infrarot Spektroskopie) anhand einer Anhydrid - Abnahme aufgezeigt werden. So wurde z.B. bei Zugabe von 40 Gew.% CF die Glasübergangstemperatur von 140°C (Ausgangsmaterial) auf 68°C reduziert. Ebenfalls wurde von Palmese u.a. [39] eine enorme Beschleunigung der Härtungsreaktion bei Zugabe von Glasfasern in VE beobachtet. Die Gründe hierfür sind noch nicht ausreichend erforscht worden, jedoch wurden für bestimmte Systeme

z.B. ein Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie der Faser und Härtungsgeschwindigkeit gefunden. Die Frage, inwiefern es zulässig ist, die an Reinmatrix oder Einzelfaserproben ermittelten rheologischen und kinetischen Kennwerte auf Lamine mit hohem Faservolumengehalt zu übertragen, ist bislang noch ungeklärt. Vor allem bei der Integration solcher Kennwerte in Fließsimulationen und die dabei auftretende Imprägnierung von Faserbündeln spielen diese Effekte eine große Rolle [40].

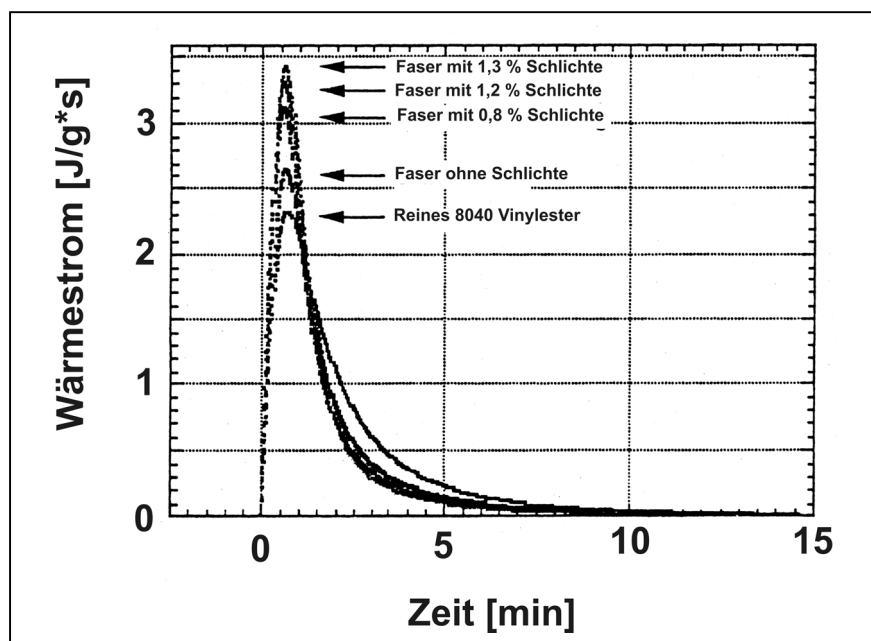


Bild 2.3: Einfluss der Faserschlichte (AS4) auf die Reaktionskinetik eines Vinylesters (8040) bei isothermer Härtung (80°C) [37]

Kann Art und Menge des Fasersizings zu Untersuchungszwecken frei gewählt werden, können auftretende Grenzflächeneffekte genauer betrachtet werden. Entsprechend wurde z.B. festgestellt, dass die Haftungseigenschaften von Fasersizings auf der unbehandelten CF zu besseren Resultaten führte als die Haftung von VE auf der mit dem Fasersizing beschichteten CF [41]. Dies bedeutet, dass die Bindung zwischen den Gruppen auf der unbehandelten CF und Faserschlichte stärker sein können als die Bindungen von Faserschlichte zur Matrix, was sich auf später beschriebene Versagensmechanismen auswirken kann.

2.3 Charakterisierung der Faser/Matrix-Grenzfläche/-schicht

2.3.1 Mikromechanik

Als Maß für die Haftungsqualität zwischen Faser und Matrix wird bis heute meistens die Grenzflächenscherfestigkeit (Interfacial Shear Strength, IFSS) herangezogen. Zur Ermittlung dieser bedient man sich unterschiedlicher mikromechanischer Versuchsmethoden, wie z.B. dem Einzelfaserfragmentierungsversuch, dem Matrixtropfenabscherversuch, dem Faserausziehversuch oder dem Faserausdrückversuch. Eine detaillierte Versuchsbeschreibung der einzelnen Versuche kann in [42] nachgelesen werden. Allen diesen Versuchen liegt die Gültigkeit der Kelly-Tyson Näherung [43] zugrunde, ein Modell basierend auf der klassischen shear-lag Theorie von Cox [44], bei der folgende vereinfachte Annahmen getroffen werden:

- (1) Linear elastisches Verhalten der Komponenten Faser und Matrix;
- (2) Perfekte Faser/Matrix-Anbindung, modellhaft durch zwei konzentrische Zylinder dargestellt;
- (3) Spannungsfreiheit an den Faserenden;
- (4) Die Kraftübertragung von der Matrix auf die Faser (Schubspannung) erfolgt proportional zur Verschiebung eines Punktes der gedehnten Matrix, haftend an der Faser gegenüber der reinen, gedehnten Matrix.

Das Modell von Kelly und Tyson geht alternativ von ideal-elastisch/plastischen Materialeigenschaften aus, d.h., plastisches Fließen im Grenzflächenbereich kann durch Schubspannungshomogenisierung Spannungsspitzen abbauen. Dies bedeutet, dass die gesamte Länge der Grenzfläche im Moment des Versagens unter konstanter Scherspannung steht. Somit wurde ein festigkeitsrelevantes Versagenskriterium definiert: die Grenzflächenscherfestigkeit IFSS.

Alternativ kann auch von einem analytischen, bruchmechanischem Ansatz aus die kritische Energiefreisetzungsrate G_c ermittelt werden. Der wohl umfassendste Beitrag zu Grenzflächenzähigkeiten (Risswachstum entlang der Grenzfläche) lieferte Nairn [45,46] unter Verwendung des Tropfenabscherversuchs. Ebenfalls wurde die Thematik sehr intensiv von Lauke [47] behandelt, der zusätzlich zur analytischen

Lösung eine numerische vorschlägt, um einen Korrekturfaktor einfließen zu lassen [48]. Es wird bis heute diskutiert, inwiefern energie- und spannungsbasierende Versagenskriterien miteinander harmonisieren [49,50]. Kürzlich ist man zu dem Schluss gekommen, dass beide Ansätze erfolgreich für mikromechanische Tests verwendet werden können und ähnliche Tendenzen liefern [51].

Die IFSS kann durch die bereits oben angesprochenen Einzelfasertests und anschließender Datenreduktion ermittelt werden. Dabei werden allerdings verschiedene modellhafte Ansätze gewählt, so dass die Vergleichbarkeit der Resultate dieser Methoden untereinander sehr fragwürdig ist. Diskrepanzen bis zu 99% bei Verwendung gleicher Materialien und unterschiedlicher Testmethoden wurden innerhalb eines Ringversuchs mit 12 teilnehmenden Instituten festgestellt [52]. Eine Erklärung der Schwankungen bei gleichartigen Tests ist der Mangel an Präzision beim Durchführen der empfindlichen, experimentellen Technik oder aber auch inkonsistent erstellte Versuchsprotokolle. Die Erklärung für die Streuung, die durch das Verwenden verschiedener Testmethoden hervorgerufen wurde, basiert auf der Tatsache, dass Spannungssingularitäten nahe am Faserende unter einem bestimmten Winkel (Faser zu Matrix) auftreten. In [53] werden Eigenwertdiagramme für verschiedene Testmethoden errechnet, wobei λ (Eigenwert) als Maß für auftretende Spannungssingularitäten angesehen wird. Im Falle der angewandten Matrixtropfenabscherversuche, Faserausziehversuche und Faserausdrückversuche verliert die errechnete IFSS somit ihre Genauigkeit. Da die niedrigsten IFSS-Werte beim Einzelfaserfragmentierungstest festgestellt wurden, bleibt die Frage offen, ob beim Erreichen der kritischen Faserlänge ein vollständiges Ablösen nahe am gebrochenen Faserende vorliegt. Falls dies nicht der Fall ist, wird die wahre IFSS somit unterschätzt.

Beim Einzelfasertest nach Broutman [54] generiert eine zur Faserachse parallel aufgebrachte Druckkraft in einer speziellen Probekörpergeometrie (siehe Bild 5.12) eine Dehnung in transversaler Richtung zur Faserachse. Da die Querkontraktion der Matrix größer ist als die der Faser, kommt es zum „Debonding“ (Ablösen) in der Mitte der Probe. Dieser Einzelfasertest wurde bereits erfolgreich mit der Materialkombination CF/EP durchgeführt [55]. Eine weitere elegante Methodik, mikromechanische Effekte zu verfolgen, stellt die Raman-Spektroskopie dar. Diese

wurde ebenfalls bereits erfolgreich unter Verwendung von CF/EP [56,57] angewendet.

Im Laufe der letzten 20 Jahre wurden wahrscheinlich mehr als 100 neuartige oder modifizierte Theorien über das Grenzflächenversagen in polymeren Verbundwerkstoffen aufgestellt und veröffentlicht. Unabhängig davon, ob energie- oder spannungsbasierende Versagenskriterien, werden diese ständig auf internationaler Ebene aktualisiert und diskutiert [58,59,60]. So werden u.a. Reibeffekte, thermische Eigenspannungen, imperfekte Grenzflächen oder ein verbessertes ideales Materialverhalten implementiert und anschließend auch meistens für eine bestimmte Materialkombination verifiziert. Ebenfalls wurden in dieser Zeit mindestens genauso häufig mikromechanische Testmethoden und deren Verlässlichkeit im Hinblick auf eine Aussage zur Haftungsqualität hinterfragt beziehungsweise miteinander verglichen [61,62,63]. Interessant erscheint z.B. auch die Feststellung in [64], wo durch Hilfe einer Finiten Elemente Modellierung aufgezeigt wurde, dass die Variation des Öffnungsspalts der Abscherplatten beim Matrixtropfenabscherversuch einen wesentlich größeren Einfluss auf die Spannungsverteilung ausübt als die Variation der Grenzflächenparameter selbst.

Die in dieser Arbeit zitierten Beiträge zu dieser Thematik stellen nur einen Bruchteil der Veröffentlichungen dar, die im Rahmen einer Literaturrecherche ausfindig gemacht wurden. Es ist erstaunlich, dass selbst Pioniere auf diesem Gebiet es bis heute nicht geschafft haben, eine standardisierte Methode oder ein Protokoll zu erarbeiten, in dem klar die Vorgehensweise eines mikromechanischen Einzelfaserversuchs und der anschließenden Datenreduktion definiert ist. Vielmehr begibt man sich immer wieder auf Neuland und versucht mit exotischen neuen Einzelfasertests Korrelationen aufzustellen. Dies spiegelt die Schwierigkeit der einheitlichen Durchführung und die Problematik der Auswertung zur Vergleichbarkeit von mikromechanischen Einzelfasertests wider.

2.3.2 Makromechanik

Liegen kontinuierlich unidirektional faserverstärkte Kunststoffverbunde in Form von Laminatplatten vor, so ermöglichen diese eine Reihe von standardisierten Prüfungen,

die mehr oder weniger sensibel auf Änderungen in der Grenzschicht reagieren. Generell kann hierbei zwischen festigkeits- und steifigkeitsrelevanten Kennwerten unterschieden werden, die in oder quer zur Faserrichtung sowohl unter Normal- als auch unter Schubbelastung ermittelt werden können. Ein Überblick über die vielfältigen Prüfmöglichkeiten von Verbundwerkstoffen wird in [65] gegeben. Es ist im Hinblick auf die Praxisrelevanz für den anwendungsorientierten Ingenieur bei der Verwendung neuer Materialsysteme zwingend notwendig, grundlegende Untersuchungen an unidirektionalen Laminaten durchzuführen, um einerseits das Materialverhalten charakterisieren und andererseits Grenzschichteffekte beobachten zu können. Auf der Basis von CF/EP wurden hierzu bereits umfangreiche Studien von Drzal [66] und Hoecker [67] durchgeführt. In letzterer wurde belegt, dass Querkzug- und Querbiegeeigenschaften zu den grenzschichtrelevantesten Versuchsmethoden gehören. Zug- und Biegefestigkeiten in Faserrichtung sind faserdominiert und hängen in hohem Grade vom Faservolumengehalt ab. Dies kann auch allein schon durch die lineare Mischungsregel belegt werden. Weiterhin zieht man in der Makromechanik auch gerne Scherfestigkeiten als Maß für eine mehr oder weniger gute Faser/Matrix-Haftung heran, wobei das Scherversagen in erster Linie durch die Matriceigenschaften bestimmt wird. Hierbei können beispielsweise der Iosipescu Test (ASTM D 5379), der Kurzbalkenbiegeversuch, der Zugscherversuch oder aber auch ein direkter Scherversuch nach Lauke [68] angewendet werden. Der in der Luft- und Raumfahrtindustrie am häufigsten angetroffene Parameter, um Grenzschichteffekte in der Makromechanik aufzuzeigen, ist bislang die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit (ILSS), ermittelt durch den Kurzbalkenbiegeversuch. Dieser wird gefolgt von der Zugscherfestigkeit, die sich gewöhnlich nur auf eine Ebene im Laminat bezieht (in-plane shear). Da bei der Belastung von realen Bauteilen meist komplexe multiaxiale und vor allem mehrdimensionale Spannungszustände herrschen, wurden im Laufe der Jahre verschiedene Versagenshypothesen aufgestellt, die im Allgemeinen auf Mehrfachbruchkriterien basieren. Hier wird klassisch das Versagen der Einzelschichten nach kohäsivem oder adhäsivem Versagen der Faser, der Matrix oder der Grenzfläche unterschieden. Einen Überblick und eine Diskussion der bekanntesten Versagenskriterien, wie z.B. nach Puck oder Tsai-Hill, gibt Maier [69].

Schenkt man der Arbeit von Piggott [70,71] Glauben, so steht fest, dass das Grenzflächenversagen nicht durch Scherung, sondern vielmehr durch Zug hervorgerufen wird und somit Ergebnisse aus Testmethoden transvers zur Faserrichtung [72] wertvoller sind, um die Faser/Matrix-Haftung vernünftig charakterisieren zu können. Immer mehr interessante und weiterführende Arbeiten sind seither im Hinblick auf Querkzug belastete Verbundwerkstoffe erschienen [73,74,75]. Inspiriert und aufbauend auf diesen Arbeiten wurde auch der später in dieser Arbeit vorgestellte Faserbündel-Querkzugversuch genauer untersucht.

Die fraktographische Analyse der Bruchflächen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist begleitend zu den makromechanischen Untersuchungen ein äußerst wertvolles Werkzeug. Es können sowohl Aussagen über auftretende Versagensmechanismen als auch qualitative Bewertungen zur Faser/Matrix-Haftung aufgestellt werden. Grundlagen hierzu werden von verschiedenen Autoren [76,77,78] gegeben, eine umfassende detaillierte Studie speziell zur Mikrofraktographie von FKV wurde von Heutling [79] verfasst. Dass die Gegenwart von Feuchte und erhöhten Temperaturen einen Einfluss auf das Versagensverhalten ausübt, wurde ebenso unter fraktographischen Gesichtspunkten erörtert [80].

Zuletzt sei erwähnt, dass die dynamisch-mechanische Thermoanalyse eine elegante und weit verbreitete Methode darstellt, um den Speichermodul, den Verlustmodul und die mechanische Dämpfung, kurz wichtige viskoelastische Eigenschaften, welche u.a. auch auf Änderungen in der Grenzschicht reagieren können, in Abhängigkeit der Temperatur zu messen [81].

2.3.3 Bruchmechanik

Neben der Betrachtung von Festigkeiten bzw. Steifigkeiten eines Materials kommt dem Materialzähigkeitsverhalten eine ebenso bedeutende Rolle zu. Bislang war es eine wesentliche Aufgabe der Materialentwickler, eine Balance zwischen diesen beiden Eigenschaften im Hinblick auf die spätere Anwendung des Materials zu schaffen, da eine Verbesserung der Steifigkeit meist auf Kosten der Zähigkeit ging und umgekehrt. Am Rande sei erwähnt, dass das Phänomen der Nanotechnologie die Materialwissenschaft in den letzten Jahren insofern bereichert hat, als die oben

angesprochene Balance nicht länger berücksichtigt werden muss. So ist es bereits heutzutage möglich, ein Polymer durch Zugabe geeigneter Nanopartikel so auszurüsten, dass es sich steifer und zäher zugleich verhält [82].

In einem kontinuierlich unidirektional faserverstärkten Kunststoffverbund (Laminat) sind im Speziellen die Stellen in den Übergangsbereichen zwischen den einzelnen Lagen (Schichten) gefährdet. Häufig kommt es bereits bei der Herstellung des Laminats zu ungewollt eingebrachten Fehlstellen, die meistens als Ausgangspunkt zur Schädigungsausbreitung und in letzter Konsequenz zum Versagen des Bauteils führen. Es wird hierbei von Delamination gesprochen. Dies führt zur Notwendigkeit, das Material auf interlaminarer Ebene auf den Widerstand gegen die Rissausbreitung hin zu untersuchen. In diesem Zusammenhang ist es die Aufgabe der Bruchmechanik, durch standardisierte Prüfmethoden sogenannte kritische Energiefreisetzungsraten G_c unter verschiedenen Belastungsmoden (siehe Bild 2.4) zu ermitteln.

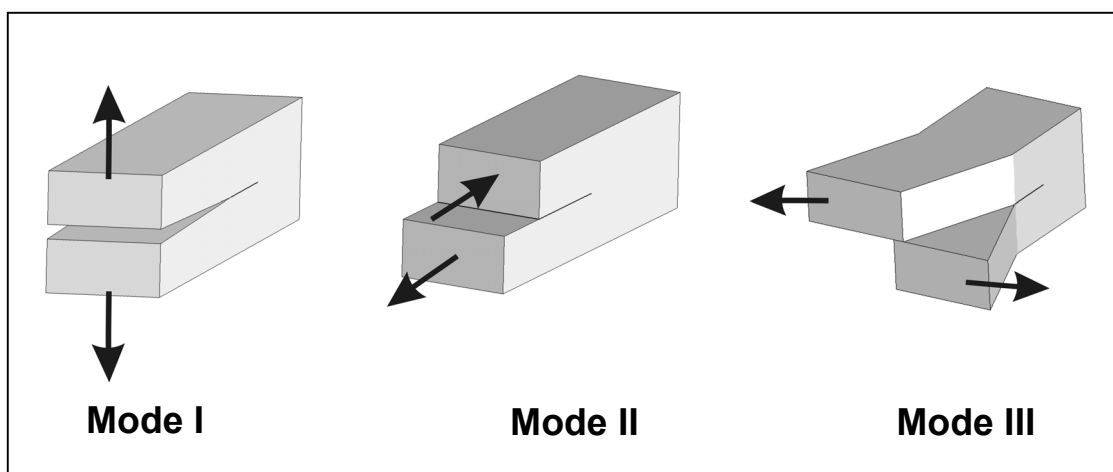


Bild 2.4: Verschiedene Rissöffnungsmodi

Man unterscheidet hier zwischen den Rissöffnungsmodi I (Normalbelastung), II (Längsschubbelastung) und III (Querschubbelastung). Dabei geht die linear elastische Bruchmechanik stets davon aus, dass die Größe der plastischen Zone an der Rissspitze klein gegenüber der Risslänge ist. Als Maß für den Widerstand gegen die Rissausbreitung werden die interlaminaren Bruchzähigkeiten G_{Ic} unter Mode I Belastung und G_{IIc} unter Mode II Belastung angegeben. Die Herleitung basiert jedoch auf einer thermodynamischen Energiebilanzierung nach Griffith [83], der sein

Bruchkriterium folgendermaßen postulierte: Risswachstum tritt auf, wenn die bei inkrementellem Risswachstum freigesetzte Energie (G) ausreicht, um die Energie zur Schaffung einer neuen Oberfläche (G_c) zur Verfügung zu stellen. Da es sich um ein energetisch betrachtetes Gleichgewicht handelt, tritt ein Rissstop auf, wenn $G < G_c$, also die kritische Grenze des Systems unterschritten wird. Weiterhin unterscheidet man bei der Charakterisierung des interlaminaren Risswachstums zwischen dem Initiierungswert (Rissstart), bei dem eine plastische Zone vor der Rissspitze ausgebildet war und dem Wert für Risswachstum, bei dem die plastische Zone vor der Rissspitze durch das Laminat wandert.

Ein exzellentes Nachschlagewerk im Hinblick auf die Verwendung der Bruchmechanik auf Verbundwerkstoffe wurde von Friedrich verfasst [84]. Darüber hinaus wird in [36] detailliert auf die Rolle der Grenzfläche, sowie deren Einfluss und Wirkungsmechanismen auf die bruchmechanische Kennwertermittlung eingegangen. Friedrich teilt die Mikromechanismen, die während des interlaminaren Bruchs bei CF/EP Energie absorbieren, wie folgt ein: (1) Faser- oder Faserbündelbrückenbildung, (2) Faserbrüche, (3) Bruchflächenbildung durch den Hauptriss, (4) Bildung von Nebenrissen und (5) plastische Deformation und/oder Mikrorissbildung der Matrix um die Fasern herum. In [36] werden zusätzlich auch die wichtigsten Mechanismen, die bei einem Matrixquerriss und der Annäherung an eine isolierte Faser in einem unidirektionalen Laminat zum Gesamtbeitrag der Energieabsorption beitragen können, ausführlich diskutiert: (1) plastische Matrixverformung, (2) Matrixbruch, (3) Faser/Matrix-Ablösen entlang der Grenzfläche, (4) Reibeffekte zwischen Faser und Matrix nach dem Ablösen, (5) Faserbruch, (6) Spannungsumlagerungseffekte und (7) Faserausziehen.

Die Bestimmung von interlaminaren Bruchzähigkeiten ist mittlerweile in verschiedenen Normen oder Protokollen festgelegt. Es war jedoch ein „langer und schwieriger Weg zur Standardisierung“ [85] und die ESIS Gruppe verfolgt und veröffentlicht mehr oder weniger regelmäßig die neuesten Erkenntnisse zu dieser Thematik [86,87,88].

Weiterhin können auch noch weitere Tests eingesetzt werden, bei denen eine Grenzflächensensibilität im Hinblick auf Materialzähigkeit berichtet wird, so z.B. schlagbeanspruchte (durch Fallgewichtsturm) Probekörper, die anschließend mittels

Ultraschall auf die Größe der Delaminationsfläche hin untersucht werden [89], oder aber auch die Bestimmung der Crashenergieaufnahme-fähigkeit [90]; weniger sensibel reagiert die Grenzfläche hingegen auf Schlag- oder Kerbschlagbeanspruchung nach Charpy.

2.3.4 Multifasertests

Neben der Mikro- und Makrostruktur eines Verbundwerkstoffes kann auch die Mesostruktur einen wesentlichen Einfluss auf die Materialeigenschaften ausüben. So wird z.B. vom Einfluss der Faserwelligkeit, -orientierung, -packungsdichte, und -ausrichtung [91] sowie vom Herstellungsverfahren und der Matrixstruktur [92] auf verschiedene Eigenschaften in FKV berichtet. Weiterhin wird auf die Wichtigkeit mesomechanischer Aspekte und den Mangel an Forschung auf diesem Gebiet verwiesen. Heutzutage findet der Begriff „heavy-tow“ (schwerer Faserbündel) besonders in der Automobilindustrie immer mehr Bedeutung, d.h., man ist bestrebt, konventionelle multiaxial verstärkende Faserstrukturen (Bündelstärke ca. 1000 – 12000 Filamente) durch den Einsatz „stärkerer“ Faserrovings (Bündelstärke 24000 – 80000 Filamente) zu ersetzen. Dahingehend verspricht man sich bessere Verbundeigenschaften, schnellere Fließwege (kürzere Zykluszeiten) und evtl. einfachere Handhabung (Preformherstellung). Werden an einem solchen kommerziell beschichteten Faserbündel Einzelfasern separiert, um Einzelfasertests durchzuführen, so bedarf es einer großen Anzahl an Proben um die Ergebnisse vernünftig statistisch abzusichern. Des Weiteren muss die Frage gestellt werden: Besitzt wirklich jede einzelne Faser in diesem Faserbündel den gleichen Anteil an Schlichteauftrag? Und ferner: Macht es nicht mehr Sinn, Untersuchungen direkt am Faserbündel durchzuführen, um einen möglichen Grenzschichteffekt im späteren makroskopischen Laminat widerzuspiegeln? Bild 2.5 verdeutlicht noch einmal die Dimension einer einzelnen Carbonfaser im Vergleich zu einem menschlichen Haar. Kann bei einem großtechnischen Herstellungsverfahren wirklich davon ausgegangen werden, dass jede einzelne Faser an jeder Stelle des Rovings die gleiche Menge an Schlichte enthält, oder ist das angegebene Maß (Gewichtsprozent) vielmehr auf den gesamten Faserbündel zu beziehen?

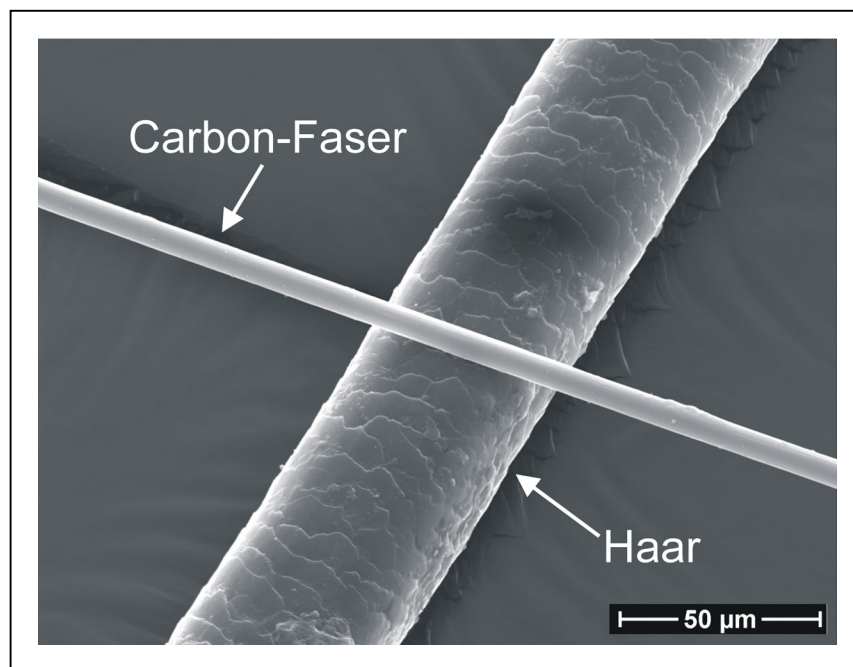


Bild 2.5: Vergleich Carbonfaser und menschliches Haar

Es sei hier auch auf [93] verwiesen, wo Harris in seinem Buch die Faserfestigkeit einer kommerziell erhältlichen hochfesten CF (Einzelfaser, Prüflänge 3cm, 150 Proben) in einer Normalverteilung aufträgt. Sogar eine derart zeitintensive und umfangreiche Untersuchung zeigt bei einer Durchschnittsfestigkeit von 2,7 GPa die obere und untere Grenze von 1 GPa bzw. 4,2 GPa auf. Da die Faserfestigkeit und deren Extrapolation zur kritischen Faserlänge etwa bei der Auswertung des Einzelfaserfragmentierungsversuchs eine bedeutende Rolle spielt, führt dies bereits im Vorfeld zu einem nicht zuverlässig bestimmten Parameter.

Um den Einfluss von Grenzschichteffekten durch sogenannte Faserbündeltests oder auch Multifasertests zu untersuchen, hat man sich in der Vergangenheit bereits verschiedenster Methoden bedient. Ende der 80er Jahre erschienen interessante Arbeiten auf diesem Gebiet, etwa die Einbettung eines Faserbündels in eine Compact Tension (CT)-Probe und anschließender bruchmechanischer Untersuchung [94]. Es wurden Effekte in Richtung Grenzflächensensibilität festgestellt und erklärt, jedoch nicht weiter vertieft. Nojima [95] fand ähnliche Effekte bei Untersuchungen zur Ermüdungsrisssausbreitung unter dynamischer Belastung, allerdings an einem PMMA/SiC-Faser System. Faserbündelauszugversuche („pull-out“) wurden ebenfalls

bereits erfolgreich hinsichtlich der Bestimmung der Faser/Matrix-Haftung an faserverstärkten Polymeren [96,97], aber auch an Carbon/Carbon Systemen [98] angewandt. Eine weitere interessante Methode ist die Prüfung runder imprägnierter Faserbündelprofile etwa in Drei-Punkt-Biegung, Mode II Rissöffnung [99] oder aber auch die Bestimmung der direkten Scherfestigkeiten aus Mischgarn pultrudierten Profilen [100]. Des Weiteren zeigte Hill [101] (allerdings in einem anderen Zusammenhang) unter Verwendung von Schallemission bei sehr kleinen transvers belasteten Faserbündeltests auf, dass bei leichter Materialvariation (bzw. Härtezyklus) unterschiedlich viele Schadensereignisse auftreten, die man durchaus auch auf Grenzschichteffekte zurückführen könnte.

Generell liegt allen Faserbündeltests ein Gedanke zugrunde, nämlich Korrelationen zu späteren makroskopischen Eigenschaften aufzustellen. Hierbei sollen sie als „Bindeglied“ zwischen Mikro- und Makromechanik agieren und dabei einen etwas realistischeren Spannungszustand in der Grenzschicht zwischen Faser und Matrix hin in Richtung Makromechanik abbilden. In dieser Arbeit wird der Schwerpunkt auf einen Faserbündeltest gelegt, bei welchem ein in einem geometrisch spannungsoptimierten Mikrozugstab eingebettetes Faserbündel transvers auf Zug beansprucht wird. Ferner wird auch auf den Austausch der Einzelfaser mit einem Faserbündel beim Broutman-Versuch eingegangen. Es wird hierbei eine im Gegensatz zu mikromechanischen Testmethoden einfache Probenpräparation mit einer relativ trivialen Versuchsdurchführung kombiniert, was das Interesse seitens der Industrie bezüglich eines schnellen Verfahrens, um qualitative Vergleiche der Faser/Matrix-Haftung anzustellen, geweckt hat.

2.3.5 Korrelationsansätze

Ebenso wie die Fülle von veröffentlichten mikromechanischen Theorien über das Grenzflächenversagen, existieren ähnlich viele Arbeiten, in denen eine Vielfalt von Korrelationen zwischen Mikro-, Meso- und Makromechanik entdeckt und diskutiert wurden. Eine beliebte Thematik, die im Zusammenhang mit Grenzschichteffekten steht, ist sicherlich der Einfluss der Faserschichte auf mikro- oder makromechanische Kennwerte. Verschieden vorbehandelte CF bewirken eine

Änderung der IFSS in einem Epoxidharz [102]; darüber hinaus lassen sich sogar lineare Zusammenhänge zwischen der Präsenz von Sauerstoff an der Faseroberfläche und IFSS oder der Oberflächenspannung der CF mit der IFSS bilden [103]. Gleiches Verhalten kann auch bei makromechanischen Eigenschaften, wie der Auswirkung der CF-Vorbehandlung auf die ILSS, Querkzugfestigkeit und Querkzugsteifigkeit, beobachtet werden [104,105,106]. Oftmals wurde auch versucht, Abhängigkeiten zwischen Ergebnissen aus der Mikro- und Makromechanik herzustellen [107], jedoch sind solche Überlegungen immer nur für ein spezielles Materialsystem zutreffend, d.h. können nicht verallgemeinert werden.

Ähnlich wie die oben beschriebenen Abhängigkeiten zwischen den Ergebnissen aus mikro- und makromechanischen Versuchen, existieren ebenfalls Korrelationsansätze zwischen Faserbündeltests und makromechanischen Kennwerten. Ferner ist man bestrebt, Korrelationen durch analytische Ansätze herzuleiten. In [108] wird z.B. über das Dämpfungsverhalten die IFSS ermittelt und mit gemessenen Werten verglichen. Der Vergleich von verschiedenen Materialkombinationen resultiert in einer sehr guten Übereinstimmung.

2.4 Finite Elemente Analyse

2.4.1 Allgemeines

Die Anwendung der Methode der Finiten Elemente (FEM) findet im Faserkunststoffverbundsektor eine immer größere Bedeutung. Dabei wird das gesamte Skalenspektrum von Mikro- bis hin zum echten Makromaßstab abgedeckt, d.h. es werden sowohl Kleinteile der Feinmechanik, als auch große tragende Strukturen wie z.B. eine FKV-Brücke, modelliert. Ziel der Untersuchungen ist es immer, eine Aussage über die lokalen und globalen Spannungsverteilungen/-zustände im Modell treffen zu können. Hierzu haben sich im Laufe der Zeit verschiedene Softwarepakete etabliert; hinzu kommt, dass die heutige starke Rechnerkapazität die gewünschten Ergebnisse schneller liefert als noch vor ca. 5 Jahren. Somit können feinere Netze, eine größere Anzahl von Elementen und Knoten zu umfangreicheren und genaueren Ergebnissen führen. Des Weiteren können auch jede Art von Versagens- oder Bruchkriterien direkt in die FE-Software

implementiert werden und somit potentielle Versagensstellen lokalisiert oder Rissausbreitung simuliert werden.

Im Hinblick auf die Faser/Matrix-Grenzschicht war und ist es immer noch ein Ziel, geeignete Grenzschichtelemente mit bestimmten Eigenschaften zwischen die Elemente mit Faser- und Matrixeigenschaften zu platzieren. Problem hierbei ist die Verifizierung durch experimentelle Ergebnisse, d.h. die Bestimmung der Grenzschichteigenschaften (Dicke, Steifigkeit, Festigkeit, thermischer Ausdehnungskoeffizient, etc.) zwischen Faser und Matrix. In [109] wurde basierend auf einem analytischen Ansatz herausgearbeitet, wie stark die späteren Verbundeigenschaften von einem eingeführten Adhäsionskoeffizienten abhängen, der den Gradienten zwischen Faser- und Matrixeigenschaften definiert. Es wird deutlich, dass dieser wesentlich die Steifigkeiten des Verbundes bei hohen Faservolumengehalten definiert. Eine weitere bedeutende Aufgabe der FEM bezüglich dem Einfluss der Faser/Matrix-Grenzschicht auf spätere Verbundeigenschaften ist die sogenannte Makro/Mikro-Modellierung. Grundsätzliches Ziel von Makro/Mikromodellen ist die Untersuchung der Mikrostruktur als Teil der Makrostruktur, d.h. das Verhalten zwischen Faser und Matrix als Segment des Laminats zu studieren. Hierfür wird das Makromodel mit errechneten anisotropen Materialeigenschaften entworfen, gefolgt von einem Mikromodell, das die Materialeigenschaften der Einzelkomponenten Faser und Matrix separat enthält. Auf die Kopplung zwischen den beiden Ebenen wird in 2.4.4 näher eingegangen.

Besonderes Interesse liegt in dieser Arbeit auf dem Verhalten eines unidirektional faserverstärkten Modell-Verbunds unter Querkzugbeanspruchung. In diesem Zusammenhang fand Fiedler [110] durch eine Makro/Mikro-Modellierung, dass die Querkzugfestigkeit eines Laminats nie größer sein kann, als die Festigkeit des Reinmatrixsystems. Dies wird u.a. auf den herrschenden dreiaxialen Spannungszustand der Matrix beim verstärkten Material im Gegensatz zum uniaxialen Spannungszustand bei der Reinmatrix zurückgeführt. Peijs berichtet unter Verwendung eines ähnlichen FE-Ansatzes, dass bei einer guten Faser/Matrix-Haftung Matrixfließen den Spannungskonzentrationsfaktor bei Querkzugbeanspruchung herabsetzen kann [111].

2.4.2 Eigenspannungen

Auch im direkten Zusammenhang mit Verarbeitungsverfahren können FE-Analysen hilfreich sein, um das Verfahren im Vorfeld dahingehend zu optimieren, dass z.B. Bauteilverzug durch Volumenschrumpf [112,113], Laminataufbau [114] oder Werkzeuginteraktionen [115] entgegengewirkt werden kann [116]. Die treibende Kraft hierfür sind immer die implizierten Eigenspannungen. Einer der wichtigsten Parameter hierbei ist die Härtungstemperatur und die anschließende Abkühlung des verwendeten polymeren Verbundwerkstoffes. Durch die Unausgeglichenheit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Einzelkomponenten C-Faser und Vinylester/EP werden somit eigentlich immer ungewollt Eigenspannungen in den Werkstoff eingebracht. Betrachtet man nur die durch Abkühlung verursachten Eigenspannungen, können diese bereits einen dramatischen Einfluss auf bruchmechanisches Verhalten [46] und den Spannungszustand in unidirektional faserverstärkten Laminaten [117] ausüben. Weiterhin können sogar höhere Abkühlraten in höheren thermischen Eigenspannungen resultieren [118].

Fiedler [119] zeigt in einem Modell auf, dass erst nach Berücksichtigung der thermischen Eigenspannungen eines CF/EP Systems die FE-Ergebnisse mit den experimentell bestimmten Querspannungen übereinstimmen. Weiterhin wurde nachgewiesen, dass der Faservolumengehalt einen eher geringen Einfluss auf das lokale Matrixversagen an der Grenzfläche ausübt.

Eine logische Folgerung ist, dass je höher die Härtungstemperatur und je temperaturbeständiger das Matrixmaterial ist, beim Abkühlvorgang dementsprechend höhere Eigenspannungen in den Verbund induziert werden können. Dies wirkt sich im Allgemeinen negativ auf die meisten mechanischen Eigenschaften aus, d.h. das ursprüngliche Potenzial der Reinmatrix kann in einem solchen Fall nicht ausgeschöpft werden. Da in dieser Arbeit ein solches hochtemperaturhärtendes und hochtemperaturbeständiges Matrixmaterial verwendet wird, ist die Berücksichtigung der Eigenspannungen in der Modellierung zwingend erforderlich.

2.4.3 Steifigkeit im Verbund quer zur Faserachse

Sicherlich spielt auch die Steifigkeit der Grenzschicht an sich eine bedeutende Rolle, stellt allerdings auch individuell eine intensiv diskutierte Thematik dar. Wiederum wird in einer großen Anzahl von Veröffentlichungen diskutiert, inwiefern sich die Bildung einer „weicheren“ oder „härteren“ Grenzschicht (bezogen auf das Matrixmaterial) auf den späteren transversen E-Modul E_{22} eines Laminats auswirkt. Neuere Arbeiten [120] eliminieren die wie früher angenommenen mechanischen Grenzschichteigenschaften und beziehen an die Grenzfläche direkt geknüpfte Parameter wie die Oberflächenenergie oder Kette/Kette Interaktionen mit ein.

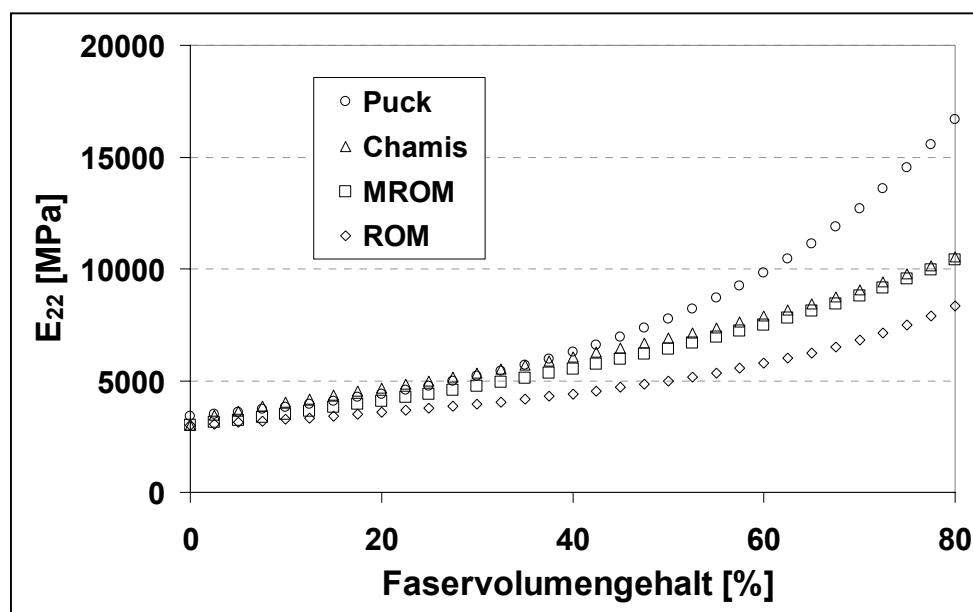


Bild 2.6: Vergleich errechneter transverser E-Moduli eines VE/CF-Verbundes unter Verwendung verschiedener Annäherungsformeln

Zum Abschätzen der Steifigkeit eines unidirektional kontinuierlich faserverstärkten Polymers bestehen verschiedene Näherungsformeln, die sowohl die E-Moduli der Einzelkomponenten, den Faservolumengehalt und u.U. auch die Querkontraktionen der Einzelkomponenten berücksichtigen. Stellbrink [121] gibt einen Überblick über die etablierten Annäherungsformeln, z.B. von Puck, Chamis, Hashin oder Tsai. Zusätzlich berücksichtigt wird auch die Berechnung über die einfache Mischungsregel (ROM - Rule Of Mixture) nach Jones. Bild 2.6 zeigt die Abhängigkeit von E_{22} eines VE/CF vom Faservolumengehalt bei Verwendung verschiedener

Ansätze. Eine obere und untere Grenze wird respektive von Puck und Jones erzielt, wobei Chamis oder etwa die modifizierte Mischungsregel (MROM - Modified Rule Of Mixture) [122] ein gesundes Mittelmaß darstellt. Allen Näherungen ist jedoch eines gemeinsam, nämlich die Annahme einer perfekten Bindung zwischen Faser und Matrix. Dabei muss bei einer Beanspruchung senkrecht zur Faserachse im Laminat zwischen der lokalen Dehnung der Einzelkomponenten und der globalen Dehnung des Laminats unterschieden werden. Aufgrund der unterschiedlichen Moduli erfährt die Matrix je nach Fasernanordnung im Allgemeinen eine höhere Querdehnung als die Faser. Puck [123] definiert einen Dehnungsüberhöhungsfaktor f_E , der diesen Effekt in guter Näherung abschätzt:

$$f_E = \frac{1}{1 - \left[1 - \frac{E_{Matrix}}{E_{CF}} \right] * \sqrt{\frac{2 * \sqrt{3}}{\pi}} * \Phi_F} \quad (7)$$

Besitzt die Grenzschicht um die Faser eine andere Steifigkeit als die Reinmatrix, wirkt sich dies auf die lokalen Spannungsspitzen in der Matrix, bzw. an der Grenzfläche zur Faser aus.

2.4.4 Kopplung zwischen Makro- und Mikromodell

Wie bereits in 2.4.1 angesprochen, ist es das Ziel der Kopplungstechnik von einem Makromodell ausgehend schrittweise kleinere Teile aus diesem zu separieren und gleiche Randbedingungen zu übernehmen. Hierbei kommt die sog. „displacement coupling technique“ zum Einsatz, die es erlaubt, die berechneten Verschiebungen an den jeweiligen Seitenflächen des Makromodells auf das jeweils kleinere ausgewählte Segment zu übertragen. Dies geschieht durch lineare Interpolation, wobei man annimmt, dass die Gesamtlast auf beiden Modellebenen gleich ist. Ebenfalls bleiben die Randbedingungen, die aus Gründen der Symmetrie hervorgehen, erhalten. Da beim kleineren Ausschnitt eine feinere FE-Netzstruktur mit einer größeren Anzahl an Elementen, Knoten und Freiheitsgraden realisiert werden kann, sind genauere Ergebnisse zum Spannungs- und Dehnungsverhalten zu erwarten. Eine detailliertere Beschreibung dieser Technik sowie eine Genauigkeitsstudie kann in [124] nachgelesen werden.

3 Aufgabenstellung und Ziel der Arbeit

Die Nachfrage bezüglich duromerer Harzsysteme als Matrix für kohlenstofffaser- oder glasfaserverstärkte Verbundwerkstoffe steigt heutzutage immer mehr an. Insbesondere die Luft- und Raumfahrt, aber auch die Automobilindustrie, bekunden ihr Interesse an verlässlichen, betriebssicheren polymeren Werkstoffen, die sowohl leicht verarbeitbar als auch gut reproduzierbar sein sollen. Hohe mechanische Eigenschaften sowie thermische Stabilität und lange Lebensdauer gehören u.a. zu den primären Anforderungen. Dabei muss sich ein neues System stets mit Epoxidharz als Matrixsystem messen lassen, welches momentan noch dem Stand der Technik entspricht.

Jedes Polymer reagiert unterschiedlich auf Füllstoffe und Verstärkungskomponenten aufgrund der chemischen und physikalischen Verträglichkeit der Einzelkomponenten. So ist es für den anwendungsorientierten Ingenieur bei der Verwendung neuer Harze zwingend notwendig, grundlegende Untersuchungen an unidirektionalen Laminaten durchzuführen, um einerseits das Materialverhalten zu charakterisieren und andererseits Grenzschichteffekte beobachten zu können. Grundsätzlich übernimmt die Grenzschicht zwischen Faser und Matrix eine wichtige Rolle im Verbund, da sie sich deutlich auf Festigkeit, Steifigkeit und Zähigkeit auswirken kann.

In dieser Arbeit sollen neue, innovative Harzsysteme, die zur Flüssigimprägnierung geeignet sind, im Hinblick auf ihre Eigenschaften als Matrix für kontinuierlich kohlenstofffaserverstärkte Verbundwerkstoffe untersucht werden. Dabei werden Harzsysteme gewählt, die in dieser Form und vor diesem Hintergrund noch nicht untersucht worden sind. Es handelt sich hierbei um ein Vinylester Urethan Hybridharz (VEUH) als Basissystem, an welchem aufgrund der enormen Sprödigkeit auch eine Flüssigkautschukmodifizierung (epoxid-terminierter Butadien – Nitrilkautschuk ETBN) zur Duktilitätserhöhung vorgenommen wird. Des Weiteren wird ein Harz mit interpenetrierender Netzwerkstruktur (IPN) zwischen Vinylester (VE) und Epoxid (EP) eingesetzt, welches als Reinmatrix vielversprechende mechanische, dynamisch-mechanische und vor allem bruchmechanische Kennwerte liefert. Diesem Harz kommt eine besondere Bedeutung zu, da es sich um ein völlig neuartiges Matrixsystem handelt.

Unter Verwendung der jeweils gleichen Kohlenstofffaser soll vor allem der Einfluss der Matrixmodifikation auf Faser/Matrix - Grenzschichteffekte unter Verwendung bereits bekannter und individuell neu entwickelter, geeigneter Versuchsmethoden evaluiert und auf ihre Aussagekraft hin untersucht werden.

Das primäre Ziel der Untersuchung soll zunächst die Ermittlung von mikro- und makromechanischen Kennwerten unter Verwendung dieser Matrixsysteme und den Kohlenstofffasern sein. Hierbei soll besonderes Augenmerk auf der Charakterisierung der Adhäsion zwischen Faser und Matrix und deren Einfluss auf das Eigenschaftsprofil der faserverstärkten Materialien liegen. Zur Charakterisierung der Faser/Matrix – Haftungsqualität können im Hinblick auf qualitative Vergleiche unterschiedlich modifizierter Grenzflächen prinzipiell alle Versuche herangezogen werden, die sensibel auf Änderungen in der Adhäsion zwischen Faser und Matrix reagieren. Basierend auf diesem Gedanken sollen auch Faserbündeltests, die als „Bindeglied“ zwischen Mikro- und Makromechanik fungieren, eingeführt und auf ihr Eignungspotenzial hin charakterisiert werden.

Um die erzielten Ergebnisse besser interpretieren zu können, soll ein Faserbündeltest mit Hilfe der Finiten Elemente Methode auch hinsichtlich thermischer Eigenspannungen analysiert werden. Hieraus sollen die Spannungszustände während des Tests und die wirkenden Versagensmechanismen hervorgehen. Ein dreidimensionales Makro- und Mikromodell soll erstellt werden, um Einflüsse auf globaler und lokaler Ebene zu ermitteln. Die errechneten Ergebnisse sind wiederum mit den experimentell ermittelten qualitativen und quantitativen Ergebnissen, sowie mit der fraktographischen Analyse von Bruchflächen geprüfter Proben zu vergleichen.

Das Gesamtziel der Arbeit besteht darin, einen wesentlichen Beitrag im Hinblick auf die Erfassung von Grenzschichteffekten und deren Einfluss auf das Eigenschaftsprofil von FKV mit neuartigen Matrixsystemen zu leisten. Weiterhin sollen die neu gewonnenen Erkenntnisse beziehungsweise auf den Stand der Technik verglichen und bewertet werden.

4 Experimentelles

4.1 Verwendete Materialien

4.1.1 Kohlenstofffasern

Bei den verwendeten Kohlenstofffasern (CF) handelt es sich ausschließlich um hochfeste Fasern auf der Basis von Polyacrylnitril (PAN). Es wurden hier anfangs CF von drei verschiedenen Herstellern mit unterschiedlichen Faser-Finishs ausgewählt. Tabelle 4.1 listet jeweils den Hersteller und Firmencode sowie die Faserbehandlung und die im Rahmen dieser Untersuchung verwendete Bezeichnung auf.

Tabelle 4.1: Verschiedene Kohlenstofffasertypen und deren Vorbehandlungen

Hersteller	Faserbehandlung	Firmencode	Bezeichnung
Zoltek	Unbehandelt	no tr., no siz.	Zol
	Standard-oxidiert	treated, no siz.	Zol-oxy
	VE - Sizing	X -10 sizing	Zol-VE
SGL Carbon Group	Behandelt	C40 00B	SGL
	Epoxidschlichte	C30 T060 EPY	SGL-Epy
Tenax Fibers GmbH	Standard-oxidiert	HTA 5001	Ten
	Epoxidschlichte	HTA 5131	Ten-Epy

Da es sich bei der Zusammensetzung der einzelnen Faserschichten oder -behandlungen meist um das Kern-Know-how der Hersteller handelt, ist es nicht verwunderlich, dass man keine näheren Informationen darüber erhält. Da für die späteren Untersuchungen die Fasertypen Ten-Epy verwendet werden, werden in Tabelle 4.2 einige Eigenschaften dieser CF spezifiziert. Des Weiteren kann man dem Datenblatt entnehmen, dass es sich bei der Schlichte um einen Präparationsauftrag (ca. 1,3 Gew.%) auf Basis Epoxidharz (Bisphenol A) handelt.

Tabelle 4.2: Eigenschaften (Richtwerte) der CF Type Ten-Epy [125]

Eigenschaft	Einheit	Wert
Dichte	g/cm ³	1,76
Zugfestigkeit	MPa	3950
Zug-E-Modul	GPa	238
Bruchdehnung	%	1,7
Spezifische Wärmekapazität	J/kgK	710
Wärmeleitzahl	W/mK	17
Wärmeausdehnungskoeffizient	10 ⁻⁶ /K	-0,1

Für die Herstellung von Laminaten im Harzinjektionsverfahren wurde ein von C. Cramer & Co. speziell angefertigtes unidirektionales Gewebe verwendet. Bild 4.1 zeigt einen Ausschnitt davon; es enthält ca. 4 vol.% Glasfasern bei einem Flächengewicht von 270 g/m².

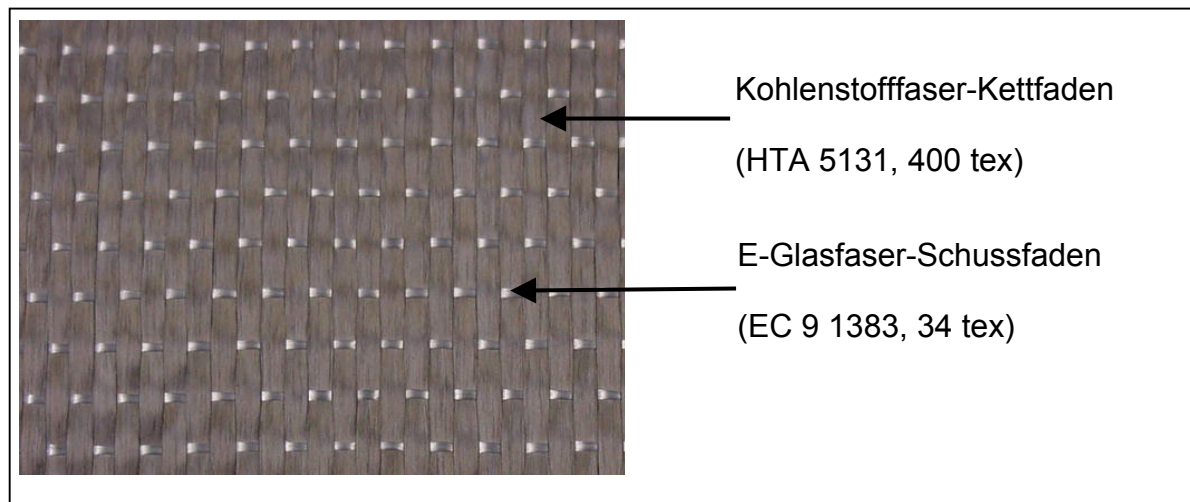


Bild 4.1: Unidirektionales Gewebe

4.1.2 Duomere Matrixsysteme

Das verwendete Vinylester Urethan Hybrid Harzsystem (VEUH) setzt sich aus folgenden kommerziell erhältlichen Komponenten zusammen (beides DSM-BASF Structural Resins): Bisphenol-A basiertes, in Styrol gelöstes Vinylester (Daron XP 45-A-2, 100 Teile) und Novolac basiertes Isocyanat (Daron XP 40-B-1, 38 Teile). Als Härter wurde Dibenzoylperoxid Lucidol CH 50L (1,5 Teile) verwendet (AKZO-Nobel

Chemicals). Die Mischung erfolgte bei Raumtemperatur, und der anschließend empfohlene Härtezyklus (50°C-15min; 80°C-30min; 140°C-30min; 200°C-60min) wurde im ventilierten Ofen realisiert. Bild 4.2 zeigt schematisch die Reaktion der einzelnen Komponenten. Der wesentliche Unterschied zwischen einem klassischen styrolhaltigen Vinylester und dem hier eingesetzten VEUH System besteht in der erhöhten Anzahl zusätzlicher Bindungen der Nebengruppen –OH mit –NCO. Dies führt zu einem höheren Vernetzungsgrad und einer höheren Netzwerkichte, was sich sowohl auf thermische (T_g) und einige mechanische Eigenschaften (Steifigkeit, Festigkeit) positiv auswirkt.

Als zweites Material wurde das oben beschriebene Harzsystem mit 10 Gewichtsprozent epoxid-terminiertem Flüssigkautschuk (Hycar ETBN 1300x40 mit 50 Gew.% Styrol, hanse-chemie) modifiziert. Die Härtebedingungen waren die gleichen wie bei der reinen Matrix.

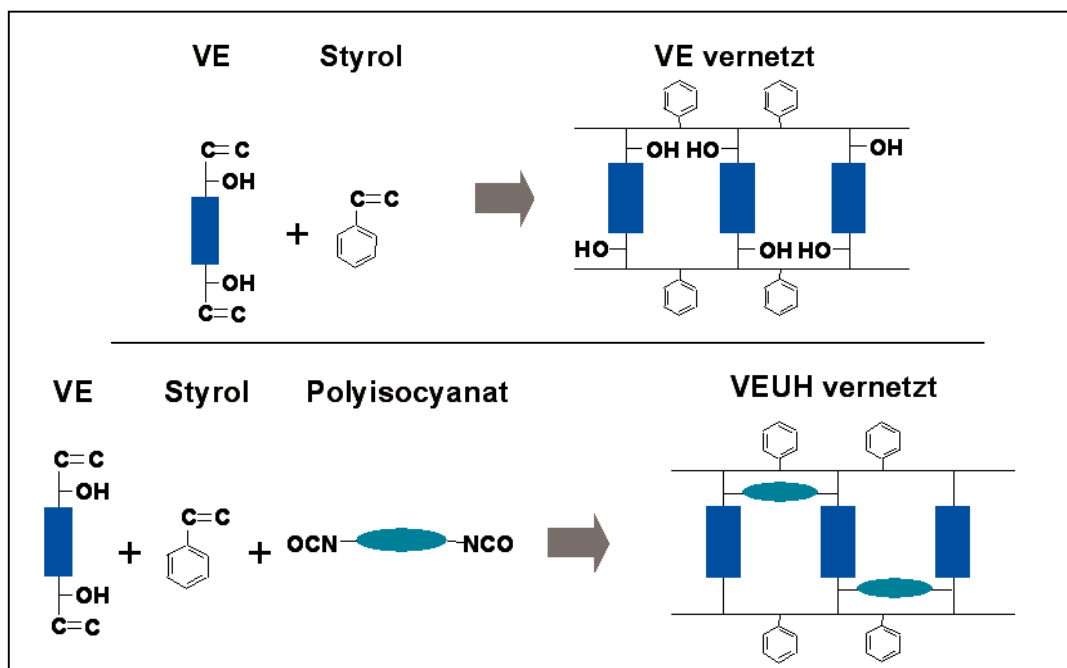


Bild 4.2: Reaktion zur Bildung von VE und VEUH (schematisch)

Für die zusätzlich untersuchte VE/EP Rezeptur wurde ein aliphatisches Epoxid (AL-EP) 1,6-butandiol diglycidylether (Polypox R3 von U. Prümmer Polymer-Chemie GmbH) ausgewählt. Das AL-EP wurde mit cycloaliphatischem Diamin (Cal-Am) von Vantico Ltd. (HY2954) gehärtet. Das Härter/EP Verhältnis war bei allen Mischungen

stöchiometrisch. Der Härtezyklus fand bei 80°C über 3 Stunden und anschließend bei 150°C über 3 Stunden statt. Wie das hier aufgeführte VE/EP-System miteinander reagiert und welche Auswirkungen dies auf die Netzwerkstruktur hat, wird im späteren Kapitel 5.2 diskutiert. Tabelle 4.3 fasst noch einmal die Bezeichnungen für die hier verwendeten Harzsysteme zusammen.

Tabelle 4.3: Verwendete Harzsysteme

Bezeichnung	Zusammensetzung
VEUH	Reines VEUH
ETBN	VEUH + 10% ETBN
VE/EP	VE / AL-EP (1:1)

4.2 Probenherstellung

Die Herstellung der Laminatplatten für die makromechanischen Untersuchungen erfolgte im Harzinjektionsverfahren (Resin Transfer Moulding, RTM). In Bild 4.3a ist der Zyklus eines solchen Prozesses schematisch dargestellt. Die Verstärkungsstruktur (1), hier mehrere Lagen des UD-Gewebes) wird im Werkzeug positioniert und anschließend wird die auf dem Werkzeugträger (siehe Bild 4.3b) montierte Form geschlossen (2). Daraufhin wird das Harz unter dem Druck p injiziert (3), wobei die in der Form befindliche Luft über speziell dafür vorgesehen Auslässe entweichen kann. Im Folgenden (4) härtet das Harz nun aus und das fertige Bauteil (5) kann schließlich nach Öffnung der Werkzeugform entnommen werden. Das Plattenwerkzeug (Aluminium) besteht aus einem starren Ober- und Unterwerkzeug mit Linienanguss und wechselbarem Rahmen um die Plattendicke zu variieren. Eine detailliertere Beschreibung dieses Verfahrens, d.h. eine nähere Erläuterung der einzelnen Schritte und ihre Bedeutung für den Gesamtprozess kann in [126] nachgelesen werden. Die so hergestellten ebenen Platten mit Lagenaufbau $[0]_8$ oder $[0/90]_{2S}$ besaßen nach Randbeschnitt die Dimension 500 mm x 500 mm x 2 mm und der Faservolumengehalt variierte zwischen 56 – 65%.

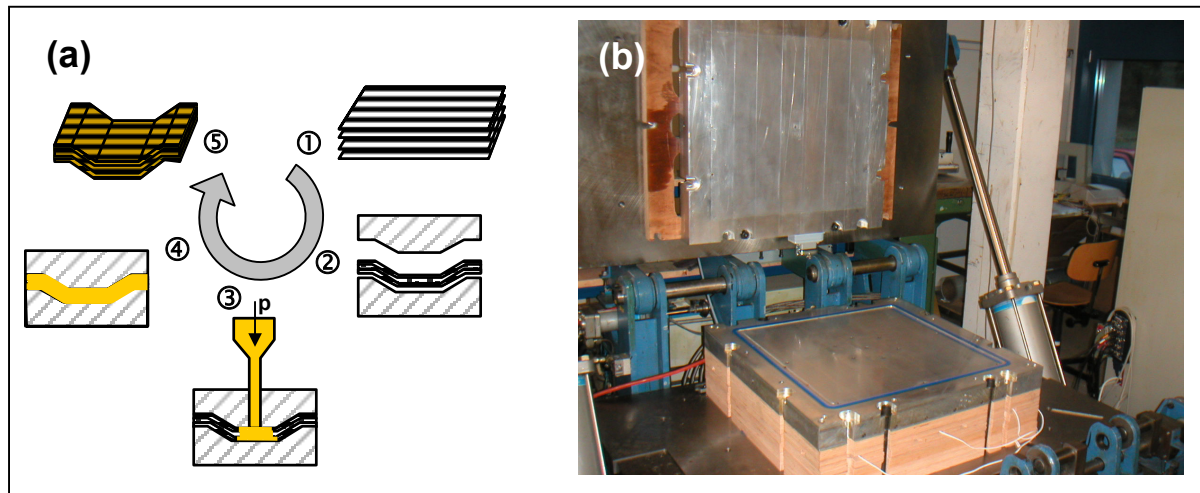


Bild 4.3: (a) RTM-Verfahren (schematisch); (b) Werkzeugträger mit Plattenwerkzeug

Die Proben für die bruchmechanischen Untersuchungen (DCB- und ENF-Probekörper) wurden im Nasswickelverfahren auf einer Wickelanlage vom Typ Bolenz & Schäfer (Biedenkopf) FWA 4/1 hergestellt. Dabei wurden die einzelnen Faserbündel direkt von der Spule durch ein Harzbad geführt und anschließend bei konstanter Vorschubgeschwindigkeit auf einer rotierenden Stahlplatte abgelegt. Zwischen den beiden mittleren Lagen wurde eine PTFE-Folie (25 μm) eingelegt, die zum definierten Startanriss dienen soll. Der resultierende Wickelwinkel kann durch die Plattenlänge (446mm), die Vorschubgeschwindigkeit und die Ablegebreite des imprägnierten Faserrovings (8 mm bei Benutzung von 4 x 12k) durch einfache Trigonometrie errechnet werden. In diesem Fall betrug er ca. $0,9^\circ$ und ist somit vernachlässigbar klein. Die umwickelte Platte (+Abreißgewebe auf jeder Seite) wurde zwischen zwei Stahlplatten unter Vakuum im Ofen gehärtet. Die ebenen Platten besaßen den Lagenaufbau $[0]_{10}$ (je 5 kreuzversetzte Lagen), eine Probendicke von 3-4 mm. Aufgrund der unterschiedlichen Viskosität variierte der Faservolumengehalt zwischen 50 – 63%. Bei VEUH und ETBN bewirkte eine höhere Viskosität einen geringeren Faservolumengehalt bei gleichbleibenden Verarbeitungsbedingungen als bei VE/EP, das bei Raumtemperatur eine niedrigere Viskosität besitzt. Bei gleichem Druck wurde bei den VE/EP - Platten mehr Harz verdrängt als bei VEUH und ETBN.

Die Faserbündel- und Reinmatrixproben wurden entweder in offene rechteckige Aluminiumformen oder in eigens für den Probekörper angefertigte Silikon- oder

Teflonformen abgegossen. Die Proben des Quersugfaserbündeltests (QFT) wurden z.B. in einer Silikonform, wie sie in Bild 4.4 zu sehen ist, hergestellt. Die Fasern wurden vorsichtig vom Roving (6k) getrennt, leicht gespreizt und anschließend in der Mitte der Form so fixiert, dass die Fasern eine Fläche bilden. Die Vorgehensweise bei der Herstellung für die Proben zum Broutman Faserbündeltest (BFT) war ähnlich; hierbei wurde allerdings auf das Aufspreizen des Bündels verzichtet, da eine kreisförmige Ausrichtung des Rovings erwünscht war. Nach Entformen der Proben wurden diese mit gleicher Körnung möglichst planparallel geschliffen und zum Teil auch für versuchsbegleitende mikroskopische Untersuchungen poliert.

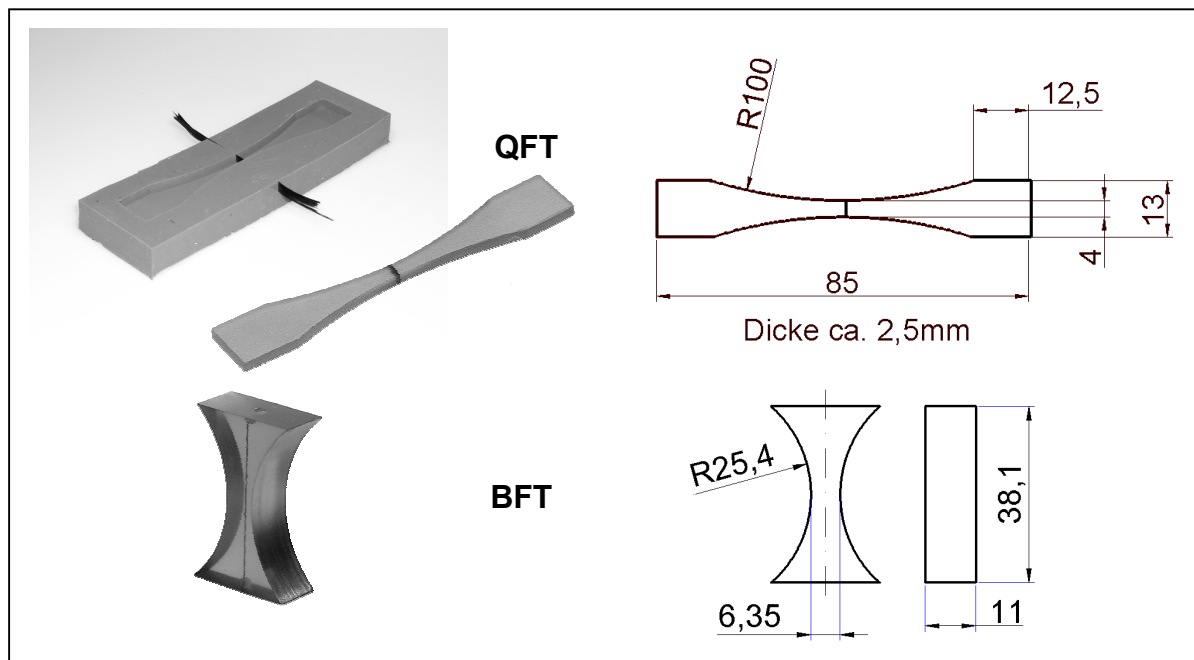


Bild 4.4: Herstellung und Geometrie der QFT und BFT Probekörper

Mit Hilfe lichtmikroskopischer Aufnahmen konnte die Imprägniergüte festgestellt werden. Es zeigte sich, dass das Faserbündel (QFT) eine nahezu konstante Dicke über dem gesamten Probenquerschnitt aufwies, was mit einem globalen Faservolumengehalt von ca. 50% korreliert. Der lokale Faservolumengehalt variierte leicht und ließ sich mittels digitaler Bildverarbeitung je nach Gebiet zwischen 40-60% bestimmen. Beim BFT wird eine kreisrunde Verteilung des Faserbündels angenommen, wie in Bild 4.5 durch die gestrichelte Linie hervorgehoben wird.

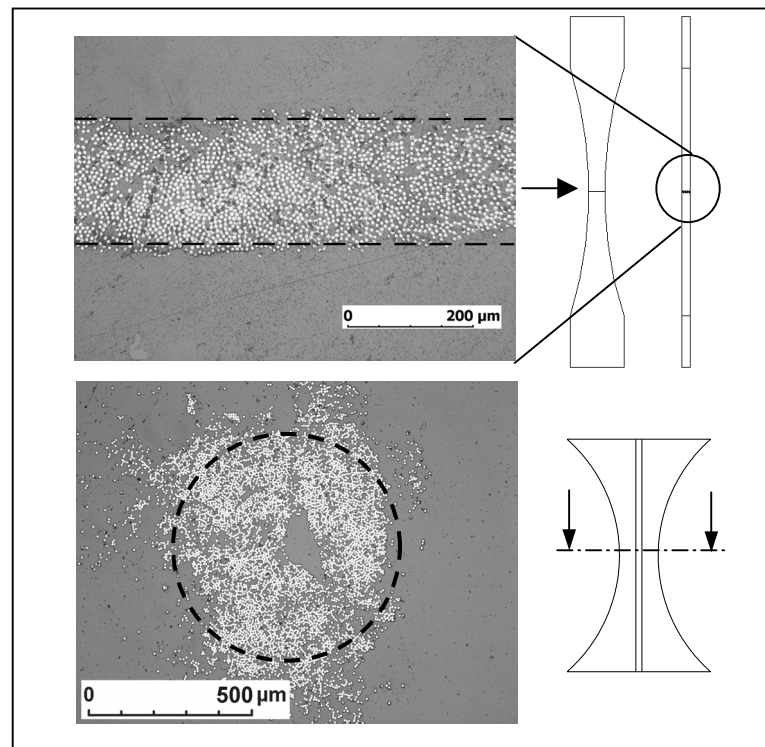


Bild 4.5: Querschnitt durch QFT und BFT; Pfeilrichtung kennzeichnet die Aufsicht

4.3 Experimentelle Prüfmethoden

4.3.1 Mikromechanische Versuche

Matrixtropfenabscherversuche wurden an einer, am IVW eigens konstruierten Prüfvorrichtung, die mit einer empfindlichen 1 N - Kraftmessdose ausgestattet ist, durchgeführt. Die Grenzflächenscherfestigkeit (IFSS) wurde dabei wie folgt berechnet:

$$IFSS = \frac{F_{\max}}{\pi D_F L} \quad (8)$$

wobei F_{\max} die Maximalkraft im Moment der Tropfenablösung, D_F der Faserdurchmesser und L die eingebettete Faserlänge, die mittels Lichtmikroskopie ermittelt wurde, ist. Es wurden freie Faserlängen zwischen 8 – 10 mm realisiert, und L wurde zwischen 110 – 140 µm weitestgehend konstant gehalten. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 1 mm/min.

Bild 4.6 zeigt schematisch wie ein auf eine Einzelfaser aufgebrachter ausgehärteter Tropfen zwischen 2 Rasierklingen abgeschnitten wird. Die REM-Aufnahme illustriert den bereits abgeschnittenen Tropfen.

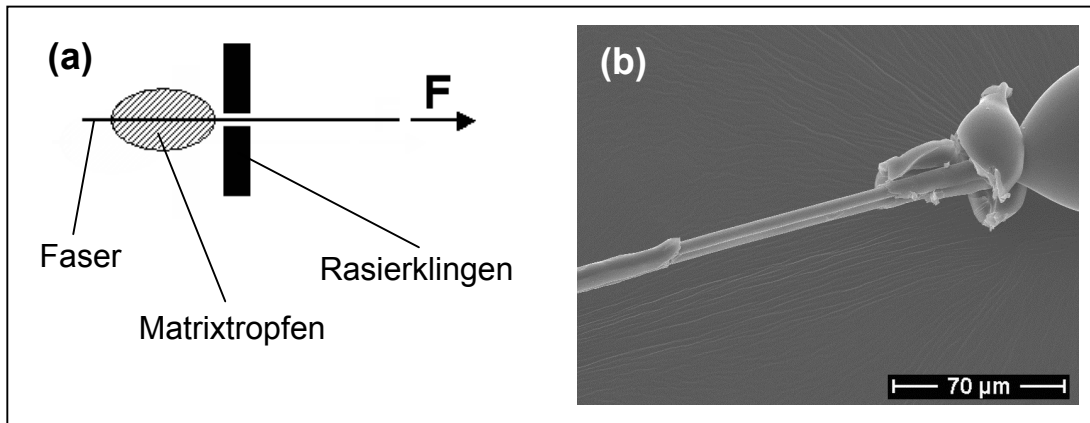


Bild 4.6: Matrixtropfenabscherversuch schematisch (a) und REM-Aufnahme (b)

4.3.2 Makroskopische Versuche

Es wurden Zug- und Biegefestigkeiten in Anlehnung an EN ISO 527, bzw. EN ISO 178 an unidirektionalen Laminaten in 0° und 90° Faserrichtung ermittelt. Des Weiteren wurde die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit (ILSS) anhand des Kurzbalgenbiegeversuchs (short beam shear, SBS) in Anlehnung an EN 2563 bestimmt. Dieser Versuch basiert auf dem Prinzip, durch ein sehr geringes Stützweiten-zu-Dicken Verhältnis bei einer Drei-Punkt-Biegeanordnung an einer 0° -Probe einen möglichst großen Anteil an Scherspannungen auf interlaminare Ebenen zu implizieren. Ein weiterer hier angewendeter Versuch erzeugt in einer direkten Scheranordnung nach Lauke [68] einen Scherspannungszustand τ_{13} in nur einer Ebene. Darüber hinaus wurde auch die Schubfestigkeit τ_{12} und der Schubmodul G_{12} an 45° -Laminaten gemäß EN ISO 14129 ermittelt.

Sämtliche Ermittlungen von festigkeits- und steifigkeitsrelevanten Kennwerten wurden an Universalprüfmaschinen 1445, 1474 oder 1485 der Firma Zwick mit verschiedenen adaptierten Messdosen (1kN – 250kN) und inkrementalen Wegaufnehmern oder integriertem Traversenwegaufnehmer durchgeführt. Für Messungen des Schubmoduls wurden Dehnmessstreifen appliziert.

4.3.3 Bruchmechanische Versuche

Zur Bestimmung der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{Ic} im Rissöffnungsmodus I kam der „Double Cantilever Beam“ (DCB) Test zur Anwendung. Dieser Test wurde gemäß ASTM D-5528 unter Verwendung von Aluminiumblöcken zur Krafteinleitung bei 1mm/min für alle Materialkombinationen durchgeführt. Die korrigierte Balkentheorie wurde zur Auswertung und Berechnung verwendet, da diese die konservativsten Werte lieferte. Die interlaminare Bruchzähigkeit unter Mode II Belastung wurde in Anlehnung an das ESIS Protokoll [127] durchgeführt. Hierbei kam die „End-Notched-Flexure“ (ENF) Test-Prozedur zum Einsatz. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 0,5mm/min. Zur Bestimmung von G_{IIc} wurde die Methode der Nachgiebigkeitskalibrierung, die direkte Balkentheorie und die korrigierte Balkentheorie verwendet und miteinander verglichen. Die bruchmechanischen Untersuchungen wurden an einer Instron 5567 durchgeführt, und der Rissfortschritt wurde mit einem Lichtmikroskop verfolgt.

4.3.4 Faserbündeltests

Beim Querzugfaserbündeltest (QFT) wurden die Proben in eine Zugvorrichtung einer Universalprüfmaschine möglichst kraft- und momentfrei eingespannt und anschließend mit 1mm/min auf Zug belastet. Die Maximalkraft, im Falle des QFT immer die Bruchkraft, wurde auf die Querschnittfläche der Bruchstelle bezogen, um die zum Vergleich benutzte Bruchspannung σ_{QFT} zu berechnen. Der Versuch wurde auch mehrmals mit einer Hochgeschwindigkeitskamera (Frequenz 6800Hz) zur Lokalisierung des Rissstarts aufgezeichnet.

Beim Broutman Faserbündeltest wurden die Proben zwischen zwei Druckplatten in einer Universalprüfmaschine positioniert und anschließend mit 1mm/min auf Druck belastet. Parallel hierzu wurde die Probe mit polarisiertem Licht durchstrahlt und mittels eines Stereomikroskops konnte der Versuchsablauf in situ verfolgt werden. Eine am Mikroskop adaptierte Farbkamera ermöglichte die digitale Aufzeichnung einer Filmsequenz, die auf den mittleren Bereich der Broutman Probe fokussiert war. Die Aufzeichnung des Kraft-Verformungsdiagramms konnte über die Zeitachse mit

der Videoaufnahme synchronisiert werden, um so die aktuell wirkenden Kräfte den visuell detektierten Ereignissen zuordnen zu können.

4.3.5 Dynamisch Mechanische Thermoanalyse

Die viskoelastischen Materialeigenschaften (komplexer Modul $|E^*|$, mechanische Dämpfung $\tan \delta$) wurden mittels dynamisch-mechanischer Thermoanalyse an einem Eplexor 25[®] (Gabo Qualimeter) ermittelt. Unter Zugbeanspruchung bei den reinen Harzmaterialien und unter Querkzugbeanspruchung bei den verstärkten Proben wurde das Materialverhalten über einen Temperaturbereich von -100°C bis 300°C bei einer Frequenz von 10Hz aufgezeichnet. Hierbei wurde meist eine statische Kraft von 10N und eine dynamische Kraft von 5N bei einer Heizrate von $1^\circ\text{C}/\text{min}$ realisiert. Die Probekörperabmaße betrugen 55x10 mm bei je nach Material unterschiedlichen Dicken.

4.3.6 Wasseraufnahme

Die Bestimmung der Wasseraufnahme wurde in Anlehnung an das Verfahren 1L der DIN EN ISO 62 bei Raumtemperatur durchgeführt. Um die Auflagefläche der Proben möglichst gering zu halten, lagen die Probekörper in einem Sieb vollständig im mit entionisiertem Wasser gefüllten Wasserbad. Die Kanten der faserverstärkten Materialien wurden mit Aluminiumfolie abgeklebt, um Wasseraufnahme und somit eine Diffusion in Faserrichtung zu vermeiden. Die durch Massenänderung ermittelte relative Wasseraufnahme bezieht sich hierbei auf den Trockenzustand der Proben. Nach Erreichen des Sättigungsgrads, wurden die Proben in einem Ofen ohne Ventilation bei Raumtemperatur wieder getrocknet.

Zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten D wird die relative Feuchtigkeitsaufnahme in Gewichtsprozent in Bezug auf den Trockenzustand über der Quadratwurzel der Auslagerungsdauer aufgetragen. Er berechnet sich zu:

$$D = \pi * \left(\frac{d}{4 * W_s} \right)^2 * \left(\frac{W_2 - W_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2 \quad (9)$$

mit: d = Probendicke [mm]
 W_s = Sättigungswert der Wasseraufnahme [Gew. %]
 $W_{1,2}$ = Wasseraufnahme zum Zeitpunkt 1,2 [Gew. %]
 $t_{1,2}$ = Zeitpunkt 1,2 [s]

Die Steigung des linear verlaufenden Kurvenbereichs ist proportional zu D . Bei einer Wasseraufnahme von etwa 70% von W_s beginnt die Kurve jedoch, sich asymptotisch W_s zu nähern. Wenn der Diffusionskoeffizient bekannt ist, lässt sich die Wasseraufnahme ebenfalls mit Hilfe der Fick'schen Diffusionsgesetze bestimmen. Es gilt dann eine Annäherung der berechneten Werte an die gemessenen Werte laut [128]:

$$\delta W_{theor.} = \delta W_s * \left[1 - \exp\left(\frac{-7,3 * (D * t)^{0,75}}{d^2}\right) \right] \quad (10)$$

4.3.7 Mikrostruktur und Fraktographie

Ein Lichtmikroskop (Aristomet, Leitz) mit integrierter Digitalkamera und einer umfangreichen Bildbearbeitungssoftware (aquinto a4i analysis) stand zur Verfügung, um polierte Oberflächen von eingebetteten Proben (Platten, Faserbündel-Proben etc.) zu analysieren.

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) diente im Verlauf der gesamten Arbeit als unersetzliches Instrument im Hinblick auf die Charakterisierung sämtlicher Bruchflächen und damit zusammenhängend die mikrofraktographische Analyse, d.h. die Evaluierung auftretender Versagensmechanismen. Hierfür wurde ein Gerät Typ JSM-5400 der Firma Jeol Ltd. (Japan) benutzt. Digitale Bilder konnten mit Kathodenspannungen von 15-25kV bis zu 10.000facher Vergrößerung aufgenommen werden.

Die Oberfläche der Fasern und die Morphologie der reinen Harze wurde mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops (Atomic Force Microscope, AFM) untersucht. Benutzt wurde das Gerät Nanoscope III der Firma Digital Instruments. Es besteht aus zwei Hauptkomponenten: einem Piezokristall, der rechnergesteuert eine Translation in alle

drei Raumrichtungen ausführen kann, und einer feinen Messspitze, welche an einer Blattfeder (Cantilever) befestigt ist. Mittels eines optischen Positionsdetektors kann die Messspitze mit einer kontrollierten Kraft über die Probe geführt werden. Durch den Piezokristall wird die Oberfläche nun zeilenweise abgetastet. Die Untersuchungen zur Fasertopographie wurden in Tapping-Mode durchgeführt, bei dem eine mit 0.5 Hz schwingende Si-Spitze die Faseroberflächen kurz berührte. Es wurden Regionen von ca. 2 x 2 µm bis 4 x 4 µm von den Oberflächen der Einzelfasern abgetastet. Höhenkontrast- als auch 3D-Darstellungen wurden erzeugt. Für einen quantitativen Vergleich der Rauigkeit der Faseroberflächen wurde der arithmetische Mittenrauhwert R_a bestimmt. Er wird nach DIN 4768 als der arithmetische Mittelwert der absoluten Werte der Profilabweichungen y innerhalb der Bezugsstrecke l definiert:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \quad (11)$$

Um die Rauigkeit der verschiedenen Fasertypen zu vergleichen, wurden die Bezugsstrecken l bei allen Fasertypen gleich gewählt.

Um einen Einblick in die Morphologie der reinen Harze zu gewinnen, wurden polierte Oberflächen in einem Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometer (INA3, Leybold) bei 500eV mit Argon⁺-Ionen bombardiert. Der Strahl war senkrecht auf die Proben gerichtet und die Gesamtdosis betrug $1,9 \times 10^{18} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$, was in einer Oberflächenrauigkeit von <200nm resultierte. Die Untersuchungen wurden ebenfalls in Tapping-Mode durchgeführt. Die Software erlaubt die Abspeicherung höhen- und amplitudenmodulierter Bilder, sowie eine Darstellung in 3D.

4.3.8 Statistik

Sämtliche in dieser Arbeit verwendete Begriffe aus der Stochastik bzw. der Qualitätssicherung und Statistik, wie z.B. Mittelwert und Standardabweichung, sind gemäß DIN 55350-21 und DIN 13303 verwendet worden.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Auswahl geeigneter Kohlenstofffasern

Die Auswahl einer geeigneten Kohlenstofffasertypen erfolgte ausschließlich unter Verwendung des Basismatrixsystems VEUH. Des Weiteren wurden auch nicht alle Fasertypen jedem einzelnen Test unterzogen. Die qualitative Bewertung der Einzelfasern erfolgte durch verschiedene mikroskopische Techniken. Die REM - (Bild 5.1a) und AFM - Aufnahmen (Bild 5.1b) dienten zunächst einer genaueren Bestimmung sowohl der Fasertopographie als auch des Faserdurchmessers. Eine Beschichtung der Faser resultierte meist in einer Glättung der Faser entlang der Faserachse. Zur Verdeutlichung dienen hier zwei Aufnahmen einer unbeschichteten (Zol-oxy) und einer beschichteten (Zol-VE) Faser.

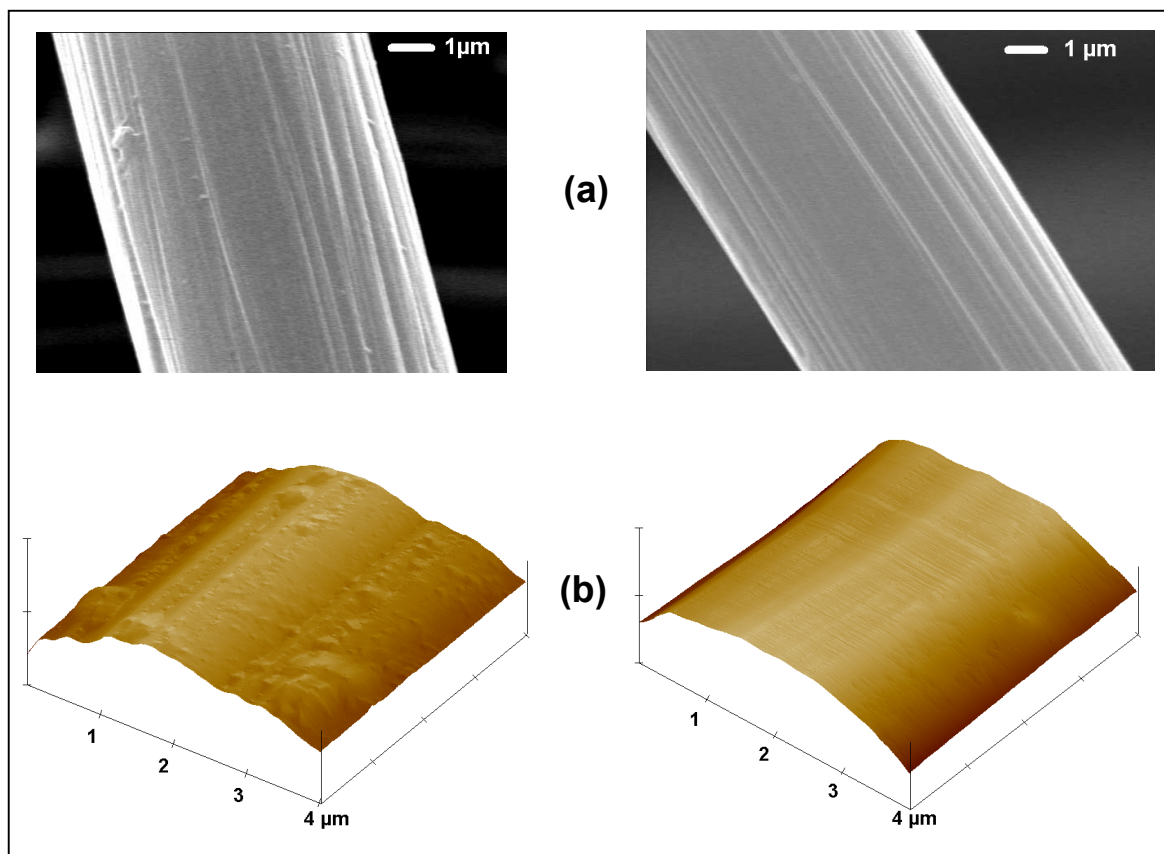


Bild 5.1: Fasertypen Zol-oxy (links) und Zol-VE (rechts): (a) REM – Aufnahmen; (b) AFM-Aufnahmen

Die Riefen entlang der Faserachse werden mit Schlichte geschlossen, was in einer leichten Erhöhung des Faserdurchmessers resultiert. Es stellte sich heraus, dass die Rauigkeit der Faseroberfläche in der Reihenfolge Zol-VE, SGL-Epy, Ten-Epy abnimmt, demzufolge Ten-Epy die glatteste Oberfläche der beschlichteten Fasern liefert. Dies lässt auf einen sauberen und stabilen Herstellungs- bzw. Beschlichtungsprozess schließen.

Die quantitative Bewertung der Einzelfasern wurde unter Zuhilfenahme der Messung der Oberflächenenergien und der Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der Faseroberfläche durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) durchgeführt. Das Aufbringen chemisch funktioneller Gruppen auf die Faseroberfläche in Form von oxidativer Behandlung oder Faserschichtenauftrag bringt eine Erhöhung der Oberflächenenergie und des Gehalts an Sauerstoff und dessen Verbindungen mit sich. Am Beispiel der Zol-Fasertypen wird in Bild 5.2 deutlich, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Sauerstoffgehalt gefunden wurde. In erster Linie ist der polare Anteil der Oberflächenenergie für diesen Anstieg verantwortlich, wie aus dem Graph hervorgeht. Weitere Details zu dieser Thematik können in [129] nachgelesen werden.

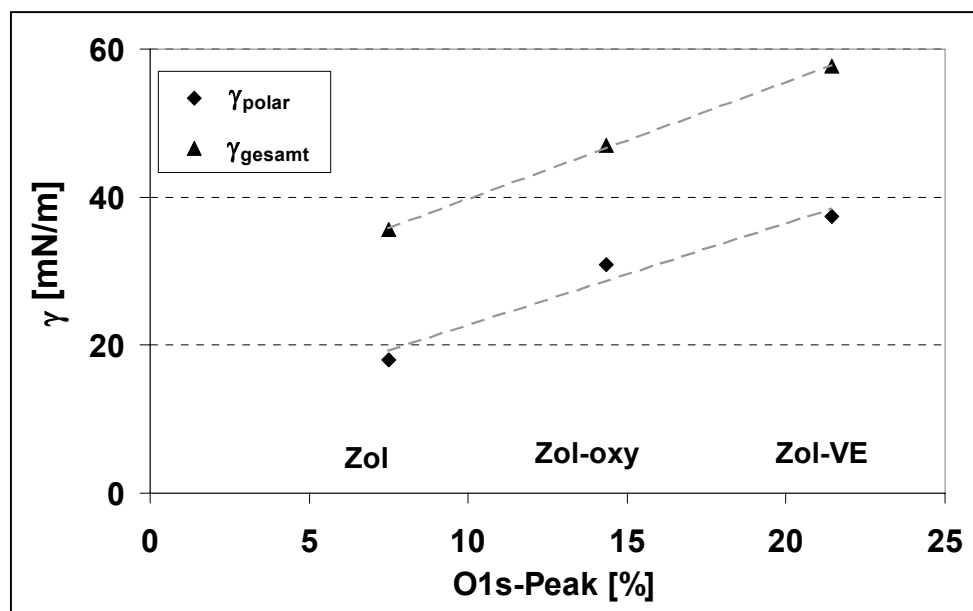


Bild 5.2: Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Sauerstoffgehalt an der Faseroberfläche

Wie in der Einleitung erwähnt, erlaubt die Methode nach Owens und Wendt die Aufteilung der absoluten Oberflächenenergie in einen polaren und dispersen Anteil. Da das Messprinzip der Wilhelmy-Waage auf einem Kräftegleichgewicht (Gravitation, Benetzung, Auftrieb) zwischen Faseroberfläche und Flüssigkeit basiert, können auch ganze Faserbündel dieser Messmethode unterzogen werden. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Festkörpergeometrie in der Berechnungsformel (meistens in der Software implementiert) genau definiert wird. Im Falle eines Faserbündels heißt das, die Fläche aller eingetauchten Fasern muss berücksichtigt werden. Eventuelle Kapillareffekte innerhalb des Faserbündels werden hierbei vernachlässigt. Bild 5.3 zeigt die Ergebnisse der an einer Einzelfaser ermittelten (polar, dispers) und an dem jeweiligen Faserbündel ermittelten (polar-B, dispers-B) Oberflächenspannungen. Die am Bündel erzielten Werte sind ausnahmslos höher, jedoch von Fall zu Fall verschieden.

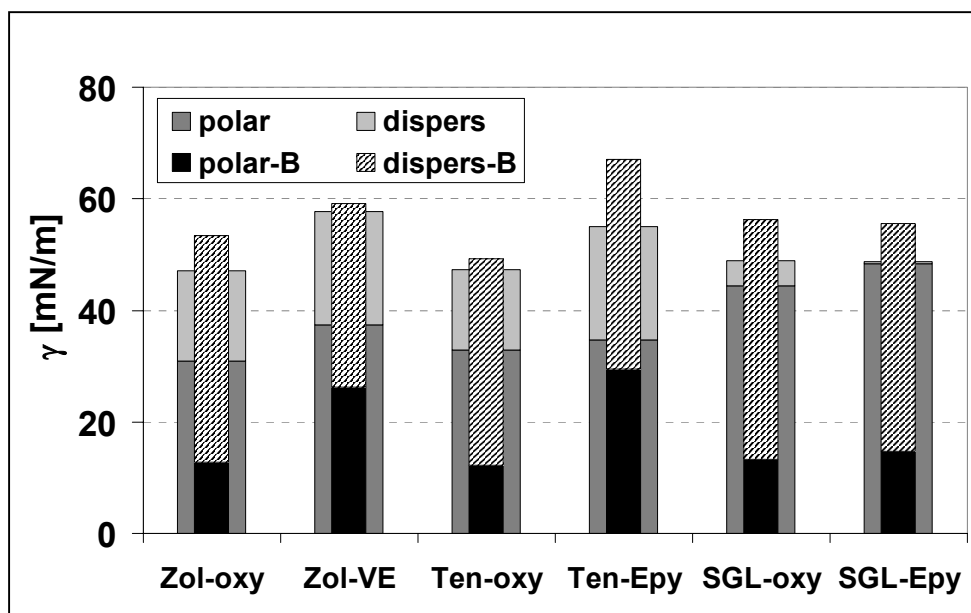


Bild 5.3: Oberflächenspannungen gemessen an Einzelfasern und Faserbündeln

Es fällt auf, dass der Unterschied im polaren Anteil bei Zol und Ten ausgeprägter ist als bei den Einzelfaserwerten. Insbesondere die Tenax-Fasertypen zeigten nach Aufbringen der Epy-Schichte fast keinen Unterschied im polaren Anteil der Oberflächenspannung der Einzelfaser. Dagegen wird die Erhöhung am Bündel sehr deutlich. Die Ermittlung der Oberflächenspannung am Bündel kann also unter Umständen mehr Aufschluss geben, da eine Selektion von Einzelfasern von einem

Roving mit hoher Filamentzahl eventuell nicht aussagekräftig genug ist. Es muss allerdings dabei berücksichtigt werden, dass die ermittelten absoluten Werte wahrscheinlich mit einem Fehler (angesprochener Kapillareffekt) behaftet sind.

Die Ergebnisse aus dem Matrixtropfenabscherversuch sind nicht sehr zufriedenstellend, wie in Bild 5.4a dargestellt. Dies lag insbesondere an der hohen Sprödigkeit und der geringen Bruchdehnung (2,5%) des Harzsystems. Dies resultiert in hohen Standardabweichungen (trotz sehr großer Probenanzahl) und oft sehr geringen IFSS-Werten, die zu Recht Zweifel an der Aussagekraft dieser Ergebnisse aufkommen lassen. Vielfach platzte der Tropfen nach Erreichen der Maximalkraft unkontrolliert ab (Bild 5.4b). Es kommt erschwerend hinzu, dass sich auch der Faserfragmentierungsversuch, der sich bislang im Sinne der Mikromechanik von polymeren Faserverbunden bewährt hat, durch die extrem niedrige Bruchdehnung des Harzes nach einer Serie von Testversuchen als nicht brauchbar erwies.

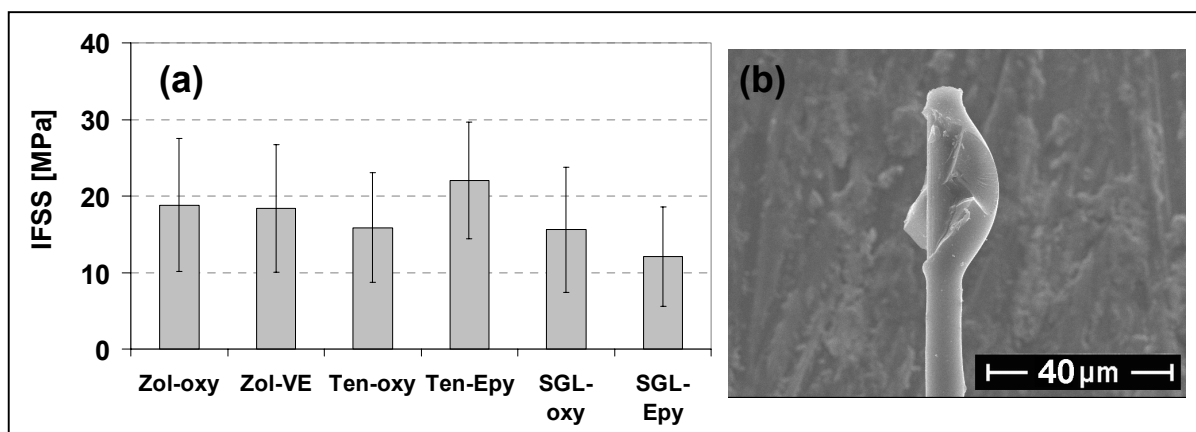


Bild 5.4: Ergebnisse Matrixtropfenabscherversuch (a) und „Tropfenbruch“ (b)

Tabelle 5.1 zeigt die Ergebnisse aus der makromechanischen Verbundcharakterisierung an nassgewickelten UD-Laminaten mit $\phi_F = 50\%$. Es ist leicht zu erkennen, dass insbesondere bei den 90° -Eigenschaften deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Fasertypen gemessen wurden, wobei der Abfall bei den Zoltek-Faserproben gegenüber den beiden anderen Typen am deutlichsten zum Vorschein kommt. Ansonsten ergibt sich für die Ten-Epy-Fasern ein ausgeglichenes Eigenschaftsbild, wobei in Bezug auf eine Aussage zur Grenzschichtqualität natürlich die Ergebnisse der 90° -Proben besonders relevant sind.

Tabelle 5.1: Makromechanische Kennwerte

Eigenschaft	Ten-Epy	SGL-Epy	Zol-VE
Zugversuch 90° $\sigma_{Z,90^\circ}$ [MPa]	24,4 ± 3,4	21,4 ± 2	11,8 ± 3
Biegeversuch 90° $\sigma_{B,90^\circ}$ [MPa]	54,9 ± 7,2	50,7 ± 13	26,4 ± 1,5
ILSS $\tau_{\text{int.}}$ [MPa]	68,9 ± 1,4	73,5 ± 2,9	43,5 ± 1,4
Scherversuch (Lauke) τ_{Lauke} [MPa]	23,5 ± 4,8	21,8 ± 1,7	20,2 ± 3,2
Zugversuch 0° $\sigma_{Z,0^\circ}$ [MPa]	1466 ± 60	1465 ± 178	1494 ± 227
Biegeversuch 0° $\sigma_{B,0^\circ}$ [MPa]	1171 ± 37	1379 ± 66	896 ± 64

Aufgrund dieser ermittelten Ergebnisse wird im Folgenden ausschließlich die Ten-Epy Faser verwendet.

5.2 Eigenschaften der Reinmatrixsysteme

In Tabelle 5.2 sind die wichtigsten Eigenschaften der Reinmatrixsysteme zusammengefasst. E-Modul, Zugfestigkeit und Zugdehnung wurden aus dem Zugversuch ermittelt, T_g aus der dynamisch mechanischen Thermoanalyse. Die kritische Energiefreisetzungsrate G_c (Bruchenergie) und der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_c (Bruchzähigkeit) wurden anhand der Ergebnisse aus Kompakt-Zugversuchen (CT) ermittelt.

Es wird deutlich, dass eine Zähigkeitserhöhung gleichzeitig einen Steifigkeitsverlust und eine Festigkeitsabnahme sowohl unter Zug- als auch unter Biegebelastung mit sich führt. Das Zugspannungs-/Dehnungsdiagramm (Bild 5.5) verdeutlicht die Effekte bezüglich Zugfestigkeit und Duktilität der einzelnen Systeme. Genauere Erklärungen zu Energieabsorptionsmechanismen bei den gemessenen K_c - und G_c -Werten werden in [130,131] gegeben.

Tabelle 5.2: Eigenschaften der Reinmatrixsysteme

Eigenschaft	Einheit	VEUH	ETBN	VE/EP
σ_{Zug}	[MPa]	$69,2 \pm 4,4$	$62,7 \pm 4,1$	$49,8 \pm 4,4$
ε_{Zug}	[%]	$2,7 \pm 0,6$	$3,8 \pm 0,1$	$6,8 \pm 0,9$
σ_{Biege}	[MPa]	$122,5 \pm 10,9$	$107,9 \pm 4,6$	$88,4 \pm 4,0$
E	[GPa]	$3,29 \pm 0,37$	$3,14 \pm 0,41$	$2,65 \pm 0,35$
T_g	[°C]	243	237	87
K_c	[MPa·m ^{1/2}]	$0,53 \pm 0,015$	$1,03 \pm 0,06$	$2,19 \pm 0,06$
G_c	[kJ/m ²]	$0,13 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,04$	$1,98 \pm 0,1$

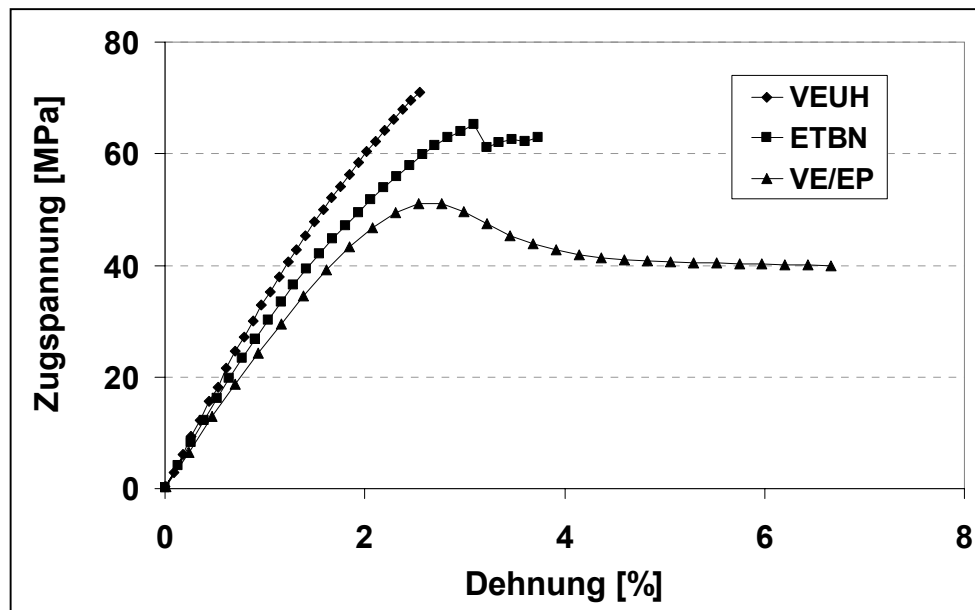
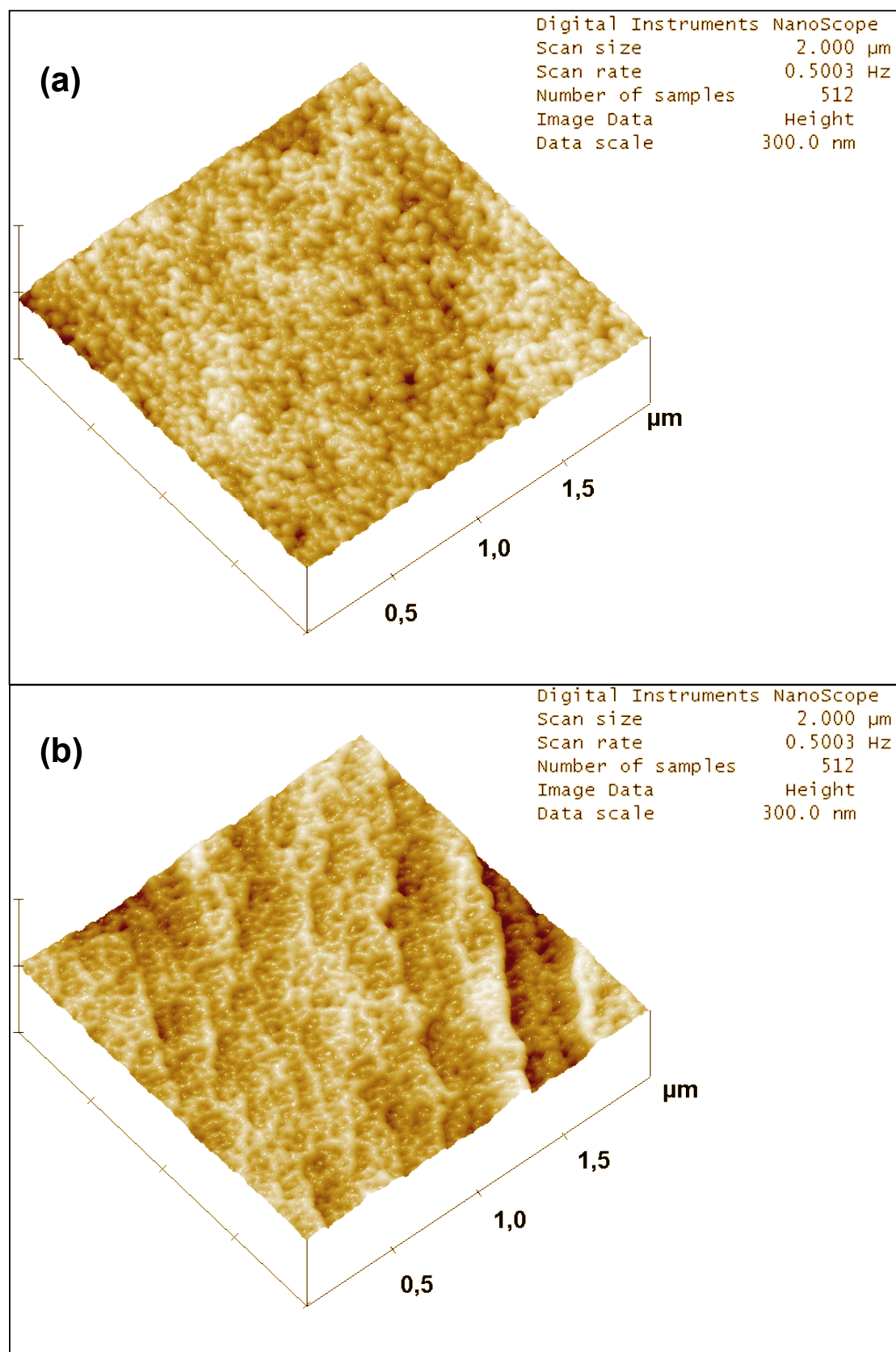


Bild 5.5: Spannungs-/Dehnungsdiagramm der Reinmatrixsysteme unter Zugbelastung

Wichtig zum Verständnis der folgenden Arbeiten sind die unterschiedlichen Netzwerkstrukturen der verwendeten Harzsysteme. Hierzu dienen AFM-Aufnahmen der ionenstrahlgeätzten Probeoberflächen, welche die nodulare Struktur der

Materialien abbilden. Bild 5.6a zeigt ein reines styrolhaltiges Vinylesterharz (reines Daron XP 45-A-2, vgl. Kapitel 4.1.2), in welchem die mehr oder weniger sphärischen „VE-Harzknotten“ [132] zu erkennen sind. In der zweiphasigen heterogenen Struktur findet man zum Einen die VE-Polymerketten, die bevorzugt mit sich selbst reagieren (bis zum Gelpunkt) und ein „knotenartiges“ Netzwerk bilden, und zum Anderen linear verbundene Co-Monomerketten, die sich um die Harzknotten legen. Die Morphologie des VEUH (Bild 5.6b) dagegen unterscheidet sich stark von der des reinen VE. Statt der „Knoten“ sind untereinander verbundene Bereiche zu erkennen, die sehr stark miteinander vernetzt sind. Die Breite dieser bandartigen Einheiten ist kleiner als die „Knotenbreite“ beim reinen VE. Wie in Kapitel 4.1.2 schematisch angedeutet, findet die zusätzliche Vernetzungsreaktion zwischen $-OH$ und $-NCO$ zwischen den VE-Molekülen statt, was zu einer engmaschigeren Hybridstruktur führt. Bei VE/EP in Bild 5.6c ist eine interpenetrierende Netzwerkstruktur (IPN) zwischen VE und EP zu erkennen. Die wechselseitig verschlaufte und verhakte Struktur wird sehr gut aufgelöst. Es wurde nachgewiesen, dass während des Ionenbombardements die weichere EP Phase entfernt wird und die stabilere VE Phase verbleibt. Die Breite der „wurmartigen“ Bänder stimmt relativ gut mit der „Knotenbreite“ des reinen VE überein.

Generell hängt eine IPN Strukturierung von verschiedenen Parametern ab, wie z.B. Kompatibilität der Harze, relative Vernetzungsgeschwindigkeit, jeweilige Komposition, Flexibilität der Ketten während der Phasentrennung sowie erreichbarer Vernetzungsgrad [133]. Die hier hergestellte Vinylester/aliphatische Epoxidharz-Hybridkombination bildet ein simultanes IPN, da die Vernetzungsreaktionen in den beiden Phasen mehr oder weniger parallel abläuft. Die EP Phase übernimmt hierbei sozusagen den Part eines Zähmodifikators oder Weichmachers. Es sei erwähnt, dass Pfropfungen zwischen EP und VE auftreten, d.h. die verhakten supermolekularen Formationen können chemische Bindungen eingehen. Es kann also nicht von einem IPN per se gesprochen werden, vielmehr von einem teilgepfropften IPN.



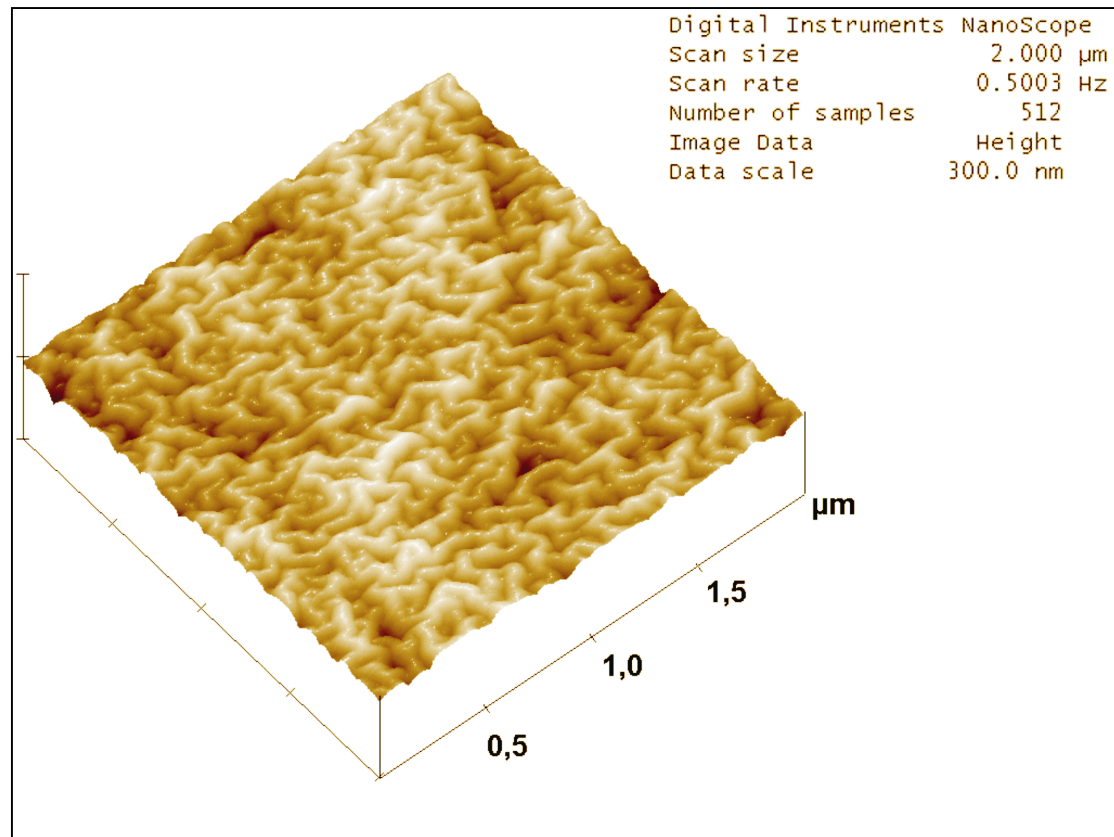


Bild 5.6: AFM Bilder (3D-Höhenkontrast) von polierten ionenstrahlgeätzten Oberflächen (a) VE; (b) VEUH; (c) VE/EP

In Bild 5.7a und b sind der auf Raumtemperatur normierte komplexe Modul und der Tangens der Phasenverschiebung seines Real- und Imaginäranteils gegen die Temperatur aufgetragen. Wie unschwer zu erkennen ist, stellt das VEUH ein thermisch sehr stabiles System dar, das bei einer Temperatur von 200°C immer noch 50% des komplexen Moduls $|E^*|$ bei Raumtemperatur besitzt. Das ETBN weist einen über den gesamten Temperaturbereich niedrigeren Modul auf, was ein bekanntes Phänomen bei der Zähmodifizierung von Duromeren mit Flüssigkautschuken ist. Das VE/EP System besitzt bei tiefen Temperaturen eine sehr hohe Steifigkeit, jedoch sinkt der Modul bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen sehr schnell ab. Dies wirkt sich natürlich auch drastisch auf die Glasübergangstemperatur aus. Sie wird im Gegensatz zu der von VEUH (243°C) und ETBN (237°C) auf 87°C herabgesetzt. Der relativ hohe Anteil an aliphatischem EP (50%) ist für diese frühzeitige Erweichung verantwortlich.

Interessant ist die Beobachtung, dass das VEUH über einen Zeitraum von fünf Jahren (gelagert in einer Plastiktüte im Büroschrank) kaum an Steifigkeit verliert, d.h. nur minimale Alterungseffekte festgestellt werden konnten, wie aus dem Diagramm ($|E^*|$) ersichtlich.

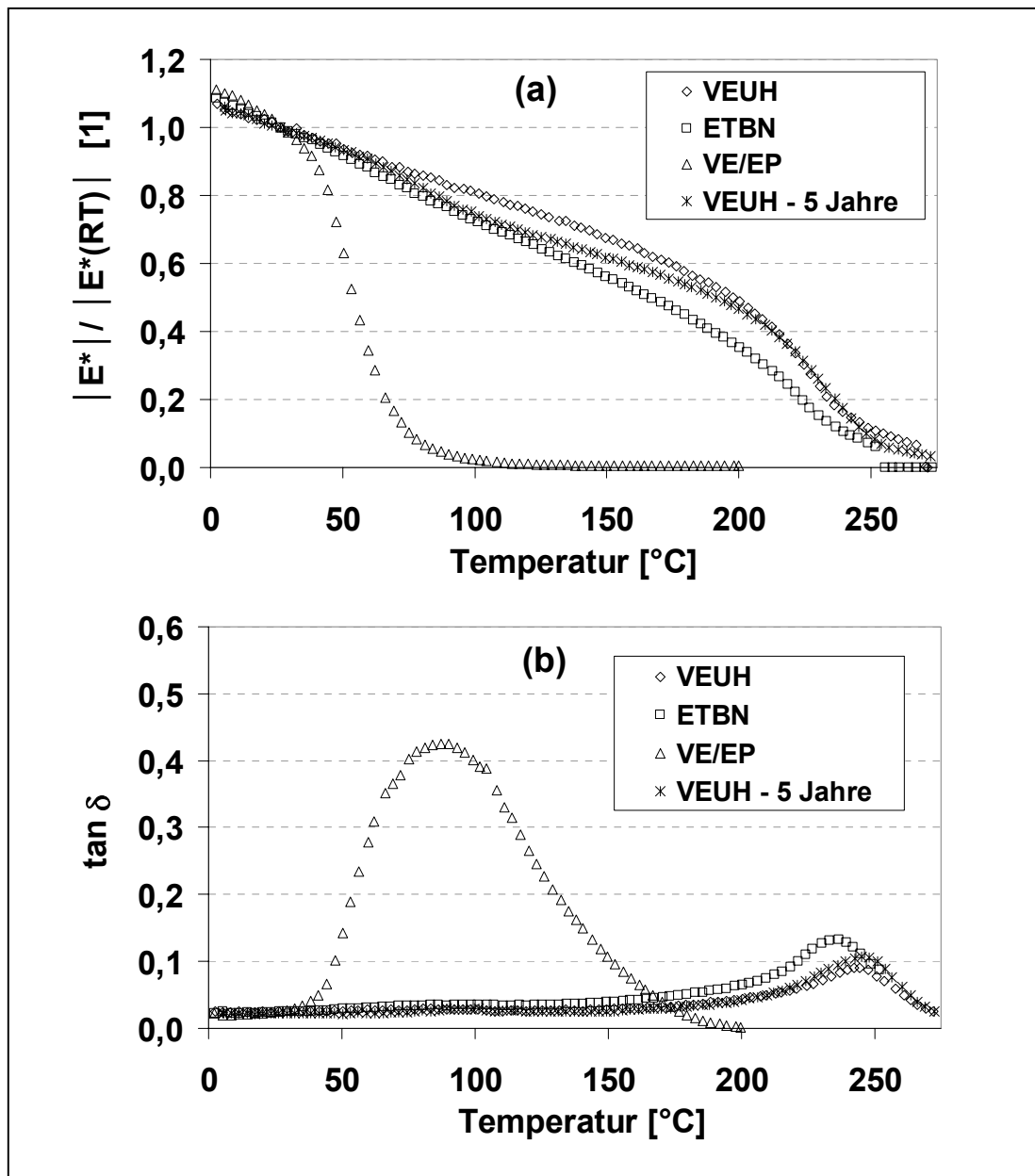


Bild 5.7: DMTA-Spektren der verschiedenen reinen Harzsysteme: Normierter E-Modul (a); Mechanische Dämpfung (b)

5.3 Mikromechanik

5.3.1 Statische Kontaktwinkelmessung

Um das Adhäsionsverhalten der verschiedenen Harzsysteme auf der Ten-Epy Fasertyp zu untersuchen, wurden zunächst einzelne Harztropfen auf die Faser aufgebracht. Diese wurden anschließend dem jeweiligen Härtezyklus entsprechend im Ofen ausgehärtet. Zur Vermeidung entstehender „Tropfenbäuche“ wurden die Fasern mit den Tropfen so aufgestellt, dass die Faserachse parallel zur wirkenden Gravitationskraft ausgerichtet war. Anschließend wurden Bilder der Tropfen im REM aufgenommen (siehe Bild 5.8) und mittels Bildverarbeitung jeweils die Einbettlänge L und der Kontaktwinkel φ (Mittelwert aus 4 auftretenden Winkeln) vermessen.

Im Gegensatz zu Arbeiten, in denen Geometriefaktoren der Tropfen mit Benetzungsparametern und Kontaktwinkel korreliert werden [19,20], wird hier der bereits ausgehärtete Tropfen vermessen, d.h. das energetische Dreiphasengleichgewicht nach Young-Dupré (siehe Kapitel 2.1) ist nicht länger gegeben. Es werden also Effekte, wie z.B. Styrolausdampfen, Reaktionskinetik, Eigenspannungen (z.B. durch Schrumpf) automatisch miteingebracht. In Bild 5.8b ist z.B. eine ETBN-reiche Zone zu erkennen, die bei solch kleinen Harzmengen auf diese Art und Weise zum Vorschein kommen kann. Diese Methode führt also zu einem qualitativen Vergleich, da das Gleichgewicht nicht mehr eindeutig energetisch beschrieben werden kann.

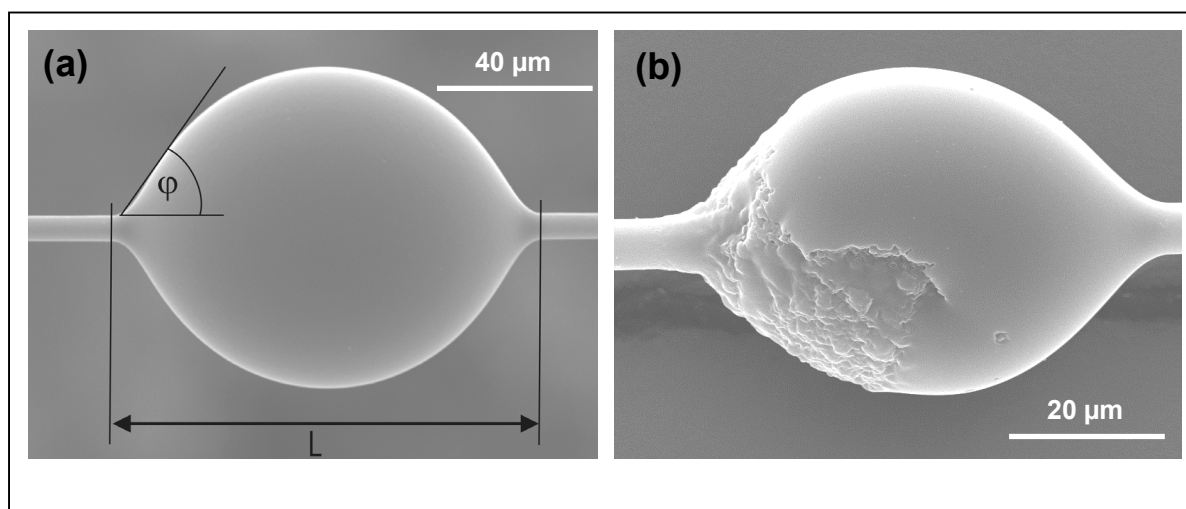


Bild 5.8: Messung der Kontaktwinkel an REM-Aufnahmen (a) VEUH; (b) ETBN

Werden die Cosini der gemessenen Winkel gegen die Einbettlänge aufgetragen (siehe Bild 5.9), so stellt man fest, dass zunächst unabhängig vom Materialsystem eine potenziell abfallende Tendenz beobachtet werden kann. Dies bedeutet, mit zunehmender Einbettlänge nimmt auch der Kontaktwinkel φ zu.

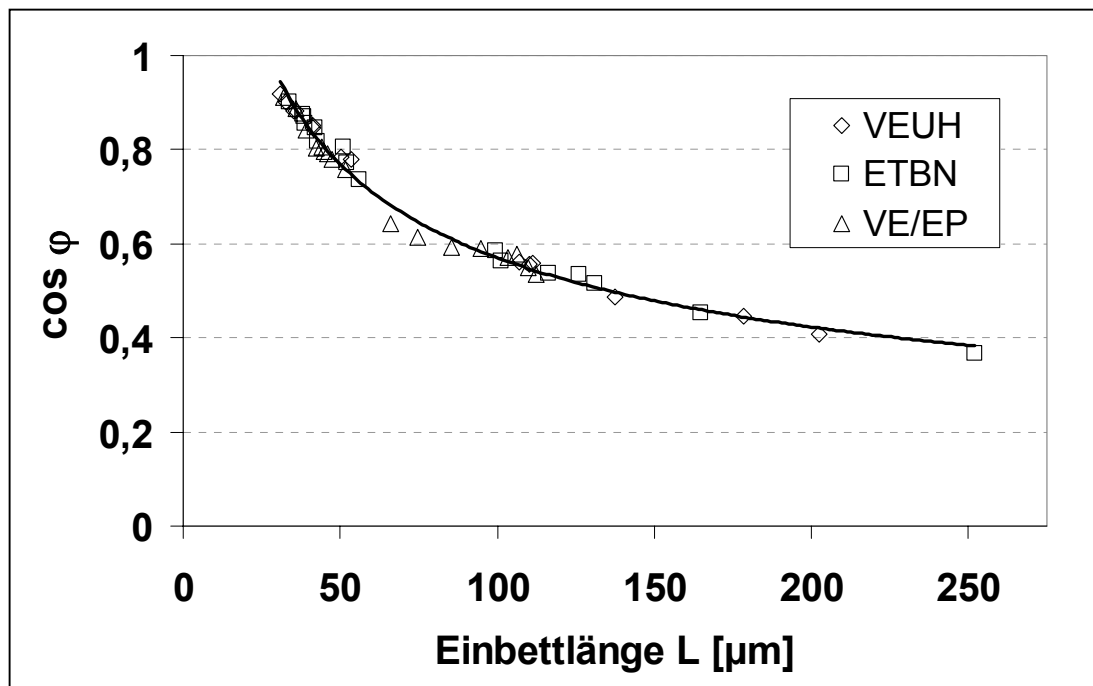


Bild 5.9: Ergebnisse der statischen Kontaktwinkelmessung

Das Wesentliche dieser Untersuchung ist jedoch die Betrachtung der Formation des Tropfens während der Härtung. In Tabelle 5.3 sind die Merkmale bezüglich auftretender Einbettlängen der verschiedenen Harzsysteme, wie sie im Graph (Bild 5.9) auch zu erkennen sind, zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Vorkommen bestimmter Einbettlängen (X)=vorhanden (O)=nicht vorhanden

Einbettlänge [μm]	VEUH	ETBN	VE/EP
0 - 55	X	X	X
55 - 95	O	O	X
95 - 110	X	X	X
110-250	X	X	O

Im Bereich zwischen 0 und 55 μm bilden alle Harze mehr oder weniger gleiche Winkel mit gleicher Abhängigkeit von L . Dann entsteht ein Bereich, in dem nur Tropfen von VE/EP ermittelt wurden, gefolgt von einem kleinen Bereich zwischen 95 – 110 μm , in dem wiederum alle Harzsorten vertreten sind. Größere Einbettlängen von 110 – 250 μm werden nur noch von den Systemen VEUH und ETBN gebildet. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte im Kräftegleichgewicht zwischen adhäsiver und kohäsiver Kraft während der Gelierung begründet sein. Verschiebt dieses sich zugunsten adhäsiver Kräfte, würde eine Harzmenge bei gleicher Angriffsfläche auf der Faser eher 2 kleine Tropfen als einen großen bilden. Dies erklärt, dass bei großen Einbettlängen keine VE/EP Tropfen mehr gefunden werden und der Bereich zwischen 55-95 μm könnte exakt der Bereich sein, in dem diese Einbettlängen durch Tropfenspaltung entstehen. Diese Annahme wird ebenfalls durch die Beobachtung vieler aufeinanderfolgender kleiner Tropfen bei VE/EP unterstützt. Folglich entsteht bei VE/EP eine stabile Grenzschicht, da Adhäsion (Haftfestigkeit zur CF) ab einem bestimmten Zeitpunkt über Kohäsion (Zusammenhangskraft der Moleküle, Maß für Eigenfestigkeit des VE/EP) dominiert. Es bleibt jedoch ungeklärt und bedarf weiterer Untersuchungen, in welchem Stadium der Vernetzungsreaktion es zu der endgültigen Ausbildung der Tropfen kommt. Hinzu kommt, dass sich die Oberflächenspannung während der Härtung der Harze auch ändert, bei VEUH z.B. von 36,3 mN/m (flüssig) zu 50,8 mN/m (fest).

5.3.2 Tropfenabscherversuche

Wie bereits zur Auswahl einer geeigneten Kohlestofffaser wurden an dieser Stelle wiederum Matrixtropfenabscherversuche zur Ermittlung der Grenzflächenscherfestigkeit (IFSS) durchgeführt. Die Ergebnisse unter Variation der Matrixsysteme sind in Bild 5.10 dargestellt.

Gegenüber dem VEUH System ist eine deutliche Erhöhung der IFSS bei Verwendung von ETBN und VE/EP zu erkennen. Die immer noch sehr hohen Standardabweichungen stellen wiederum die absoluten Werte in Frage. Im Vergleich zu Literaturwerten [41,103] liegt die gemessene IFSS von VE/EP und ETBN im Bereich zwischen CF/VE (rein) und CF/EP (Bisphenol-A). Generell lässt sich jedoch

wie zuvor nur eine Aussage treffen, die qualitative Tendenzen aufweist. Inwiefern die gemessenen Werte das tatsächliche Adhäsionsverhalten widerspiegeln bleibt weiterhin fraglich. Durch Zugabe von Flüssigkautschuk oder die Ausbildung des IPN's können eventuell Eigenspannungen abgebaut werden und weiterhin kann eine Duktilität erreicht werden, bei der derartige Messungen mehr Sinn machen als am reinen sehr spröden VEUH.

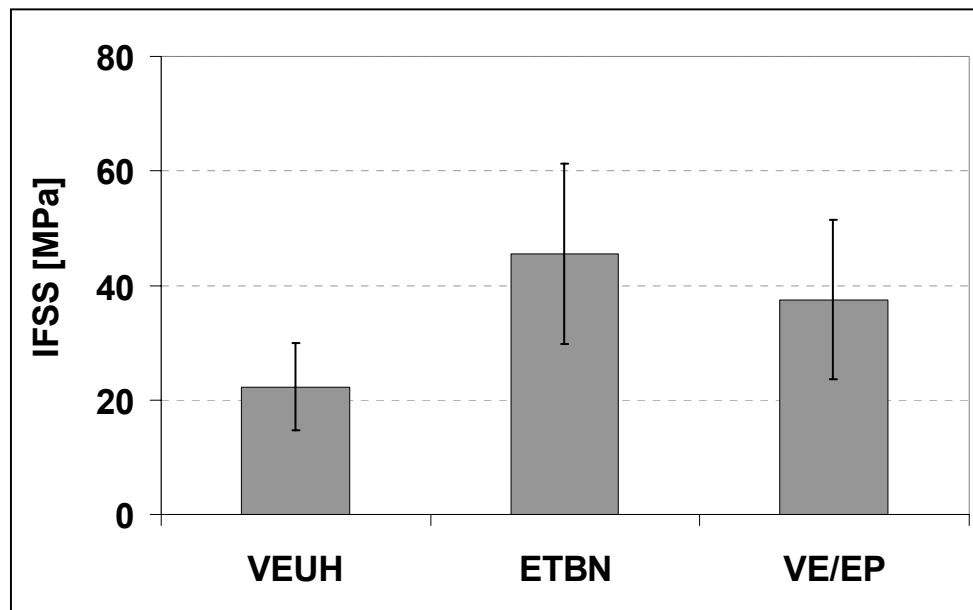


Bild 5.10: Ergebnisse der Tropfenabscherversuche

Der Versuch eines Einzelfaserfragmentierungsversuchs am VEUH scheiterte ebenfalls aufgrund der hohen Sprödigkeit des Harzsystems. Die Voraussetzung einer mindestens dreimal höheren Bruchdehnung der Matrix gegenüber der Faser war nicht gegeben. Interessant jedoch ist das Bruchbild, das bei Belastung der Probe entsteht (Bild 5.11). Von der einzelnen Faser aus wird der Bruch initiiert, d.h. es bestehen nicht unerhebliche große Spannungsspitzen um die Faser herum. Weiterhin ist die „Spalte“, die nach dem Versagen zwischen Faser und Matrix entsteht (gekennzeichnet durch den weißen Pfeil), zu groß, um ausschließlich durch Ablösen hervorgerufen worden zu sein. Sowohl der globale als auch der lokale Versagensmechanismus lässt den Rückschluss auf hohe induzierte Eigenspannungen, im Besonderen nahe der Grenzfläche, zu.

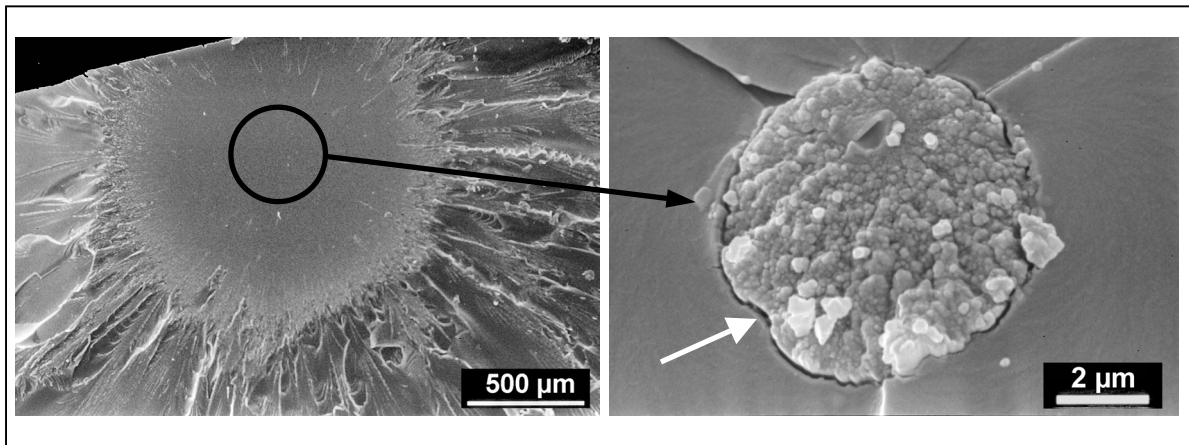


Bild 5.11: Bruchfläche nach Versagen einer Einzelfaserfragmentierungsprobe

5.4 Faserbündeltests

5.4.1 Broutman - Faserbündeltest

Im Gegensatz zum Broutman Versuch, in dem eine einzelne Faser eingebettet wird, liegt hier das Augenmerk auf dem Moment des Ablösens eines gesamten Faserbündels von der Matrix. In Bild 5.12 ist der Bereich gekennzeichnet, der unter polarisiertem Licht während des Versuchs aufgezeichnet wird. Im schematischen Kraft-Verformungsdiagramm sind drei Bereiche gekennzeichnet, zu denen Momentaufnahmen aus einem Videomitschnitt selektiert wurden, um den Versuchsablauf zu erklären. Im mehr oder weniger linearen Anstieg wird ein homogenes Spannungsfeld erzeugt, bis es zum plötzlichen Ablösen des Faserbündels in der Probenmitte kommt. Dies kann sich je nach Material in einem kleinen Kraftabfall bemerkbar machen. Nach Versagen oder Entlasten der Probe wird eine durch Grenzflächenversagen deutlich veränderte Spannungsverteilung festgestellt. Erwartet wird, dass das Ablösen um das Faserbündel herum stattfindet und nicht etwa um einzelne Fasern im Bündel selbst.

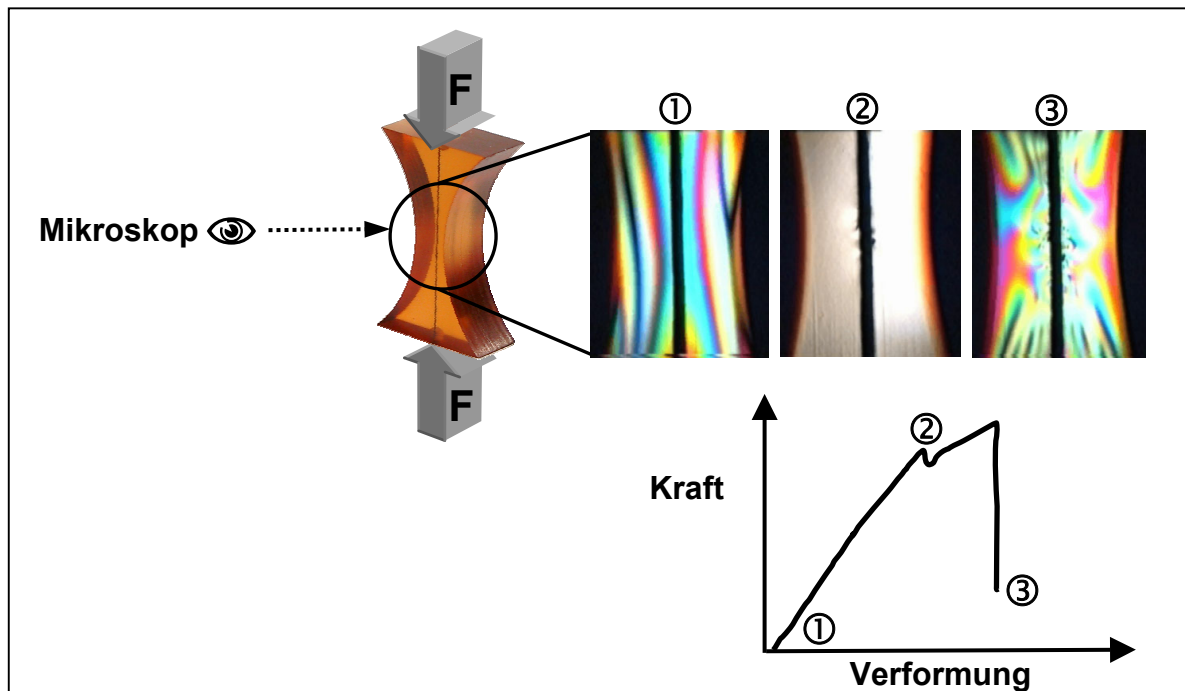


Bild 5.12: Versuchsablauf des BFT

Das Faserbündel bewirkt eine deutliche Erhöhung der Steifigkeit des Probekörpers in Prüfrichtung, was beim Einbetten einer einzelnen C-Faser nicht der Fall ist. Der Grundgedanke des Versuchs bleibt jedoch erhalten, nämlich unter Zuhilfenahme der gekrümmten Geometrie und des Unterschieds der Querkontraktionszahlen ein „Ablösen“ durch Querkzugspannungen (vorzüglich in der Probenmitte) hervorzurufen.

Die gemessenen Spannungswerte im geringsten Querschnitt der Probe bei Ablösen des Faserbündels waren $78,5 \pm 1,9$ MPa, $80 \pm 2,1$ MPa und $90 \pm 3,8$ MPa für VEUH, ETBN und VE/EP. Dies ist etwas erstaunlich, zumal die Festigkeit von VE/EP geringer ist als die von VEUH, gibt aber gleichzeitig Hinweis auf eine gut ausgebildete Grenzschicht, bzw. gute Faser/Matrix-Haftung bei VE/EP. Betrachtet man sich jedoch die Proben nach Versagen (Bild 5.13) unter polarisiertem Licht oder auch im Schnitt, so stellt man fest, dass die Vermutung einer Ablösung um das Faserbündel herum nur bei VE/EP eingetroffen ist. Bei VEUH war unmittelbar nach dem Ablösen ein komplettes Matrixversagen zu beobachten. Dies steht nicht im Einklang mit der Druckfestigkeit von VEUH, die deutlich über 80 MPa liegt. Im Schnitt A-A kann ein regelrechtes Matrixaufplatzen erkannt werden, das unter Umständen auf hohe Eigenspannungen im Matrixsystem zurückgeführt werden kann. Aufgrund

der unterschiedlichen Steifigkeiten und Druckfestigkeiten der verschiedenen Matrixsysteme, ist dieser Versuch jedoch streng qualitativer Natur und eignet sich eher für die Variation der Faserbehandlung bei gleichbleibender Matrix, da nur so von einem wirklich identischen Spannungszustand innerhalb der Probe ausgegangen werden kann.

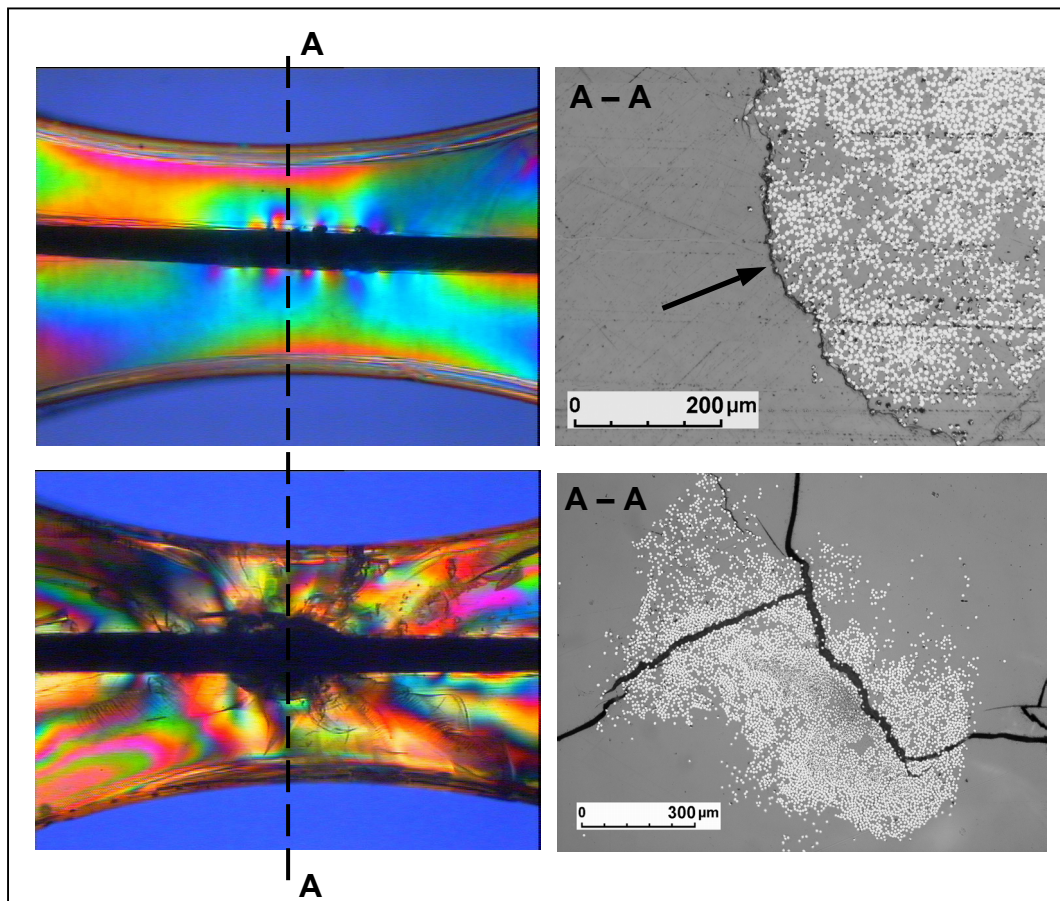


Bild 5.13: BFT-Proben nach dem Versagen: VE/EP-obere Reihe; VEUH-untere Reihe

5.4.2 Querkugelfaserbündeltest (QFT)

Beim Querkugelfaserbündeltests (QFT) werden Ergebnisse mit gleicher Tendenz wie bei der makromechanischen Querkugelfaserprüfung erwartet. Die Ergebnisse werden aber aufgrund unterschiedlicher Spannungszustände durch die Probengeometrie und Materialzusammensetzung nicht direkt miteinander vergleichbar sein. Der QFT müsste deutlich empfindlicher auf Änderungen der Matriceigenschaften und der

Grenzschicht reagieren. Die Ergebnisse, die bei den 3 verschiedenen Matrixsystemen erzielt wurden, waren:

VEUH $8,8 \pm 1,6$ MPa

ETBN $14,2 \pm 2,9$ MPa

VE/EP $30,7 \pm 3$ MPa

Eine allgemeine Feststellung war, bei VEUH und ETBN verblieben fast alle Fasern an einem Ende der Probe. Bei VE/EP hingegen spaltet sich das Faserbündel auf und es verbleiben mehr oder weniger gleich viele Fasern auf beiden Bruchoberflächen. Die dabei auftretenden Versagensmechanismen werden anhand der Bruchflächenbetrachtung (Bild 5.14) an REM-Aufnahmen deutlich.

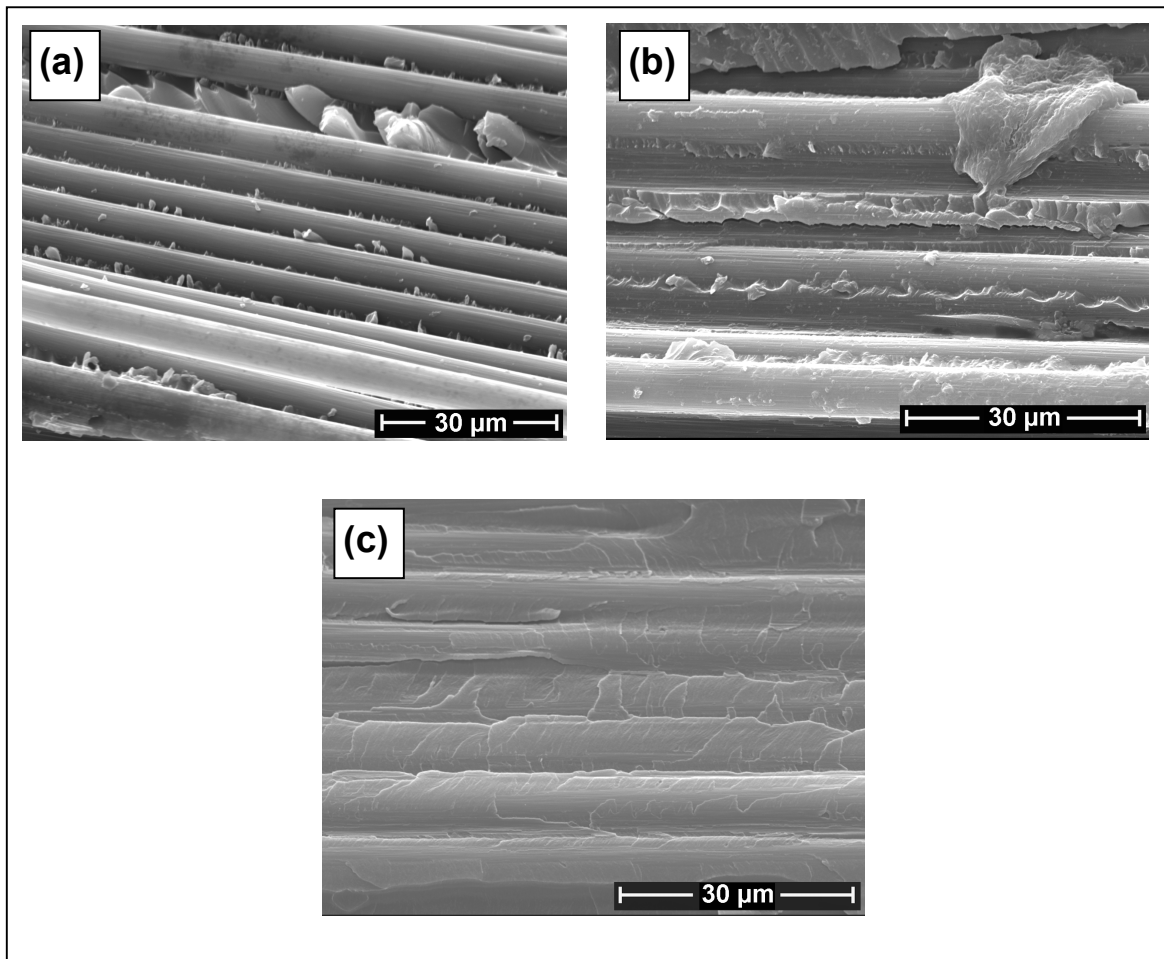


Bild 5.14: REM-Aufnahmen von Bruchflächen nach Versagen beim QFT: (a) VEUH, (b) ETBN, (c) VE/EP

Wird VEUH als Matrix verwendet, versagt die Grenzschicht adhäsiv. Des Weiteren lassen die relativ „nackten“ Fasern auf eine schlechte Faser/Matrix-Haftung schließen. Bei Verwendung von ETBN kann eine Duktilitätserhöhung der Matrix festgestellt werden. Weiterhin werden leichte Rückstände von ETBN auf der Faser detektiert, d.h. durch Zugabe von Flüssigkautschuk haftet die Matrix etwas besser auf der CF. Dies kann auf die Epoxidgruppen im ETBN zurückgeführt werden, welche mit der Schlichte reagieren können. Bei der Verwendung von VE/EP als Matrixsystem kann man von einem kohäsiven Versagen der Matrix sprechen, was eine sehr gute Faser/Matrix-Haftung widerspiegelt und durch die völlig bedeckten Fasern zum Ausdruck kommt. Betrachtet man die Festigkeits- und Steifigkeitswerte der reinen Matrixsysteme, nehmen diese mit zunehmender Zähigkeit ab ($\sigma_{\text{Zug}} = 69,2$ MPa bei VEUH, $\sigma_{\text{Zug}} = 49,8$ MPa bei VE/EP). Nach einem Vergleich dieser Werte mit den Querkzugfestigkeiten der QFT's, liegt die Vermutung nahe, dass durch eine chemische Reaktion der Faserschlichte mit den Matrixsystemen VE/EP eine Grenzschicht mit außergewöhnlich hohen mechanischen Eigenschaften gebildet wurde.

Die Versagensmechanismen können durch die Betrachtung der Grenzflächenchemie, d.h. durch die ablaufenden chemischen Reaktionen an der Grenzfläche, erklärt werden. Diese Reaktionen können während der Härtung mehr oder weniger schnell und intensiv ablaufen. Im Folgenden werden die Zusammensetzung der Harze, der Schlichte und die Reaktivität der möglich ablaufenden Reaktionen der Einzelkomponenten betrachtet. Laut Hersteller befindet sich auf der CF ein Präparationsauftrag auf Bisphenol-A (Bis-A) Basis, d.h. ein aromatisches Epoxid (EP), welches nur teilweise ausgehärtet und immer noch reaktiv ist. Im Fall VEUH treffen wie in Bild 5.15 schematisch angedeutet Vinylester (VE) und Isocyanat (ISOCY) auf die CF-Schlichte. Da das VE auch ein Bisphenol-A Harz ist, kann das Isocyanat sowohl mit VE als auch mit dem Bis-A EP reagieren und Urethan (URT) Gruppen bilden. Das Bis-A EP kann weiterhin auch Oxazolidon-Gruppen bilden [134]. Ebenfalls kommt die Homopolymerisation von Bis-A EP bei Temperaturen bis zu 200°C in Frage. In beiden Fällen ist die durch Bis-A EP gebildete Grenzschicht spröder und instabiler als das reine VEUH. Dies unterstützt die Tatsache eines adhäsiven Versagens der Grenzschicht bei einer Belastung quer zur Faserrichtung. Die Zugabe von ETBN kann sich insofern positiv auf die

Grenzflächenchemie auswirken, als die Kautschukpartikel als flexibles Glied in dem sehr engmaschig vernetzten Material wirken können. Dies bedeutet, es können nicht nur Eigenspannungen besser abgebaut werden, sondern auch die Beweglichkeit der Netzwerkstruktur nahe der Grenzfläche kann erhöht werden. ETBN kann als Distanzstück wirken, um die Bildung der spröden Verbindungen etwas zu unterdrücken.

Beim Zusammentreffen der Faserschichte und des VE/EP Systems orientiert sich das cycloaliphatische Amin (Cal-Am) in Richtung Schlichte [135,136], da die Reaktion zwischen Bis-A EP und Cal-Am bevorzugt schon bei Raumtemperatur abläuft [137]. Das zwischen Bis-A EP und Cal-Am gebildete Epoxidharz besitzt bessere mechanische Eigenschaften aufgrund der aromatischen Verbindungen als das zwischen aliphatischem EP (Al-EP) und Cal-Am gebildete, später für die IPN Struktur wichtige, Epoxidharz. Es stellt sich ein Gradient von der Faser hin zum IPN ein, d.h. bei Belastung quer zur Faserrichtung wird das gebildete Bis-A EP an der Faser haften und es kommt zu einem kohäsiven Versagen der Matrix nahe der Grenzschicht. Das Versagen findet im Grunde genommen in der Grenzschicht Bis-A EP / IPN statt.

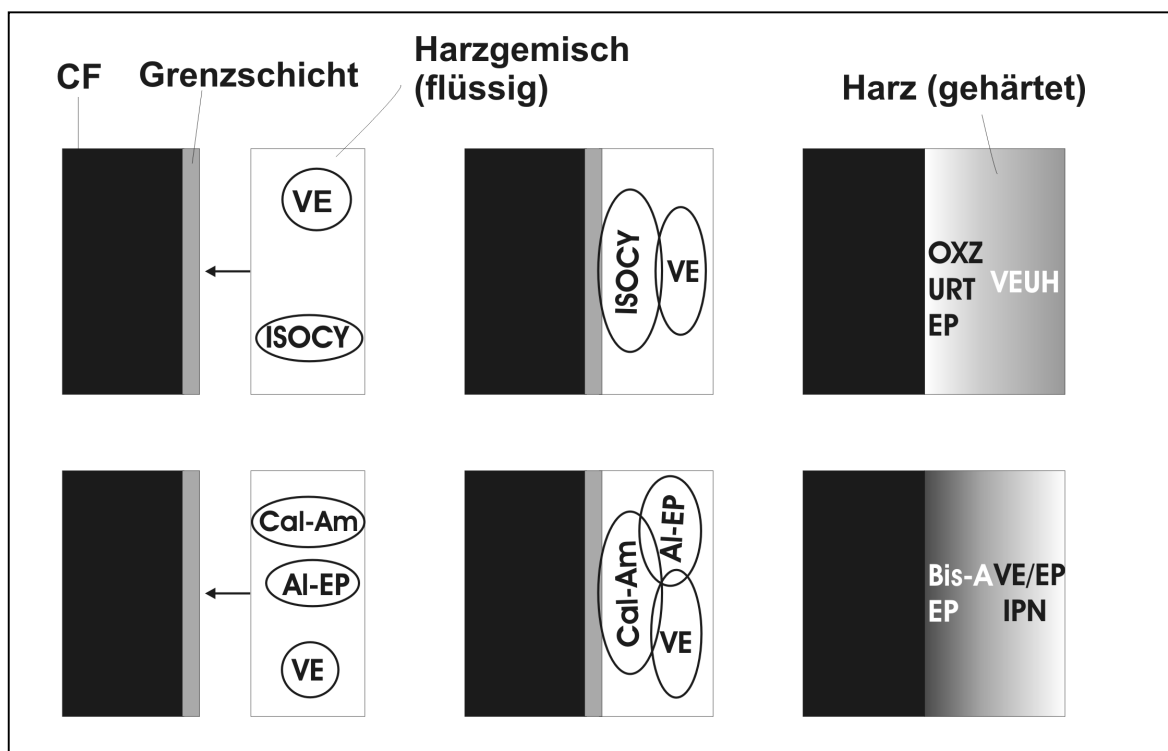


Bild 5.15: Bildung der Grenzschicht bei VEUH-obere Reihe und VE/EP-untere Reihe

Somit lässt sich auch der Versagensmechanismus unter Querkzugbelastung, wie er in den REM-Aufnahmen in Bild 5.14 zu erkennen ist, erklären. Nach Aufbringen der Kraft tritt bei VEUH (Bild 5.14a) adhäsives Versagen der Grenzschicht auf. Bei VE/EP (Bild 5.14b) hingegen versagt die Matrix nahe der Grenzschicht kohäsiv.

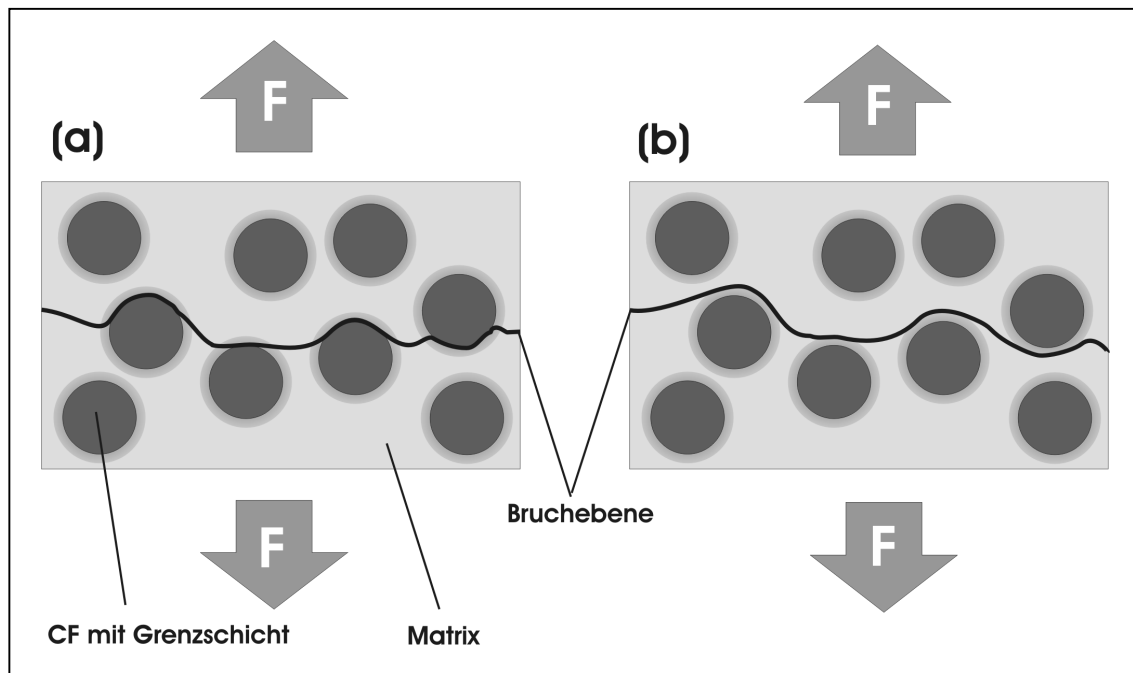


Bild 5.16: Versagensmechanismen schematisch bei (a) VEUH und (b) VE/EP

Interessant und nicht zu vernachlässigen sind die Spannungszustände vor und nach dem QFT, aufgenommen unter polarisiertem Licht. Bild 5.17 zeigt am Beispiel von VEUH, dass unmittelbar nach dem Test kaum Veränderungen in der Spannungsverteilung sowohl nahe am Faserbündel als auch in der Matrix zu erkennen sind. Dies muss auf Eigenspannungen zurückgeführt werden, da die mechanische Belastung anscheinend nicht mehr ausschlaggebend für die sich einstellenden Spannungsspitzen bei Versagen ist. Dies ist bei VEUH von besonderem Interesse, da hohe Härtungstemperaturen und die gute thermische Beständigkeit dieses Systems dazu neigen, hohe Eigenspannungen zu produzieren.

Diese Beobachtung gab Anlass dazu, die QFT-Proben des VEUH Systems etwas „milder“ zu härten, d.h. unter Zugabe eines Beschleunigers (nur 1 pph) bei Raumtemperatur ausgelieren zu lassen und erst anschließend dem Härtezyklus zu unterziehen. Somit gibt man dem System Zeit, bei niedrigerer Steifigkeit in die feste Phase überzugehen. Die so hergestellten Proben erzielten Werte von $17,1 \pm 2,4$ MPa, d.h. eine Erhöhung der Bruchspannung σ_{QFT} um mehr als 70%.

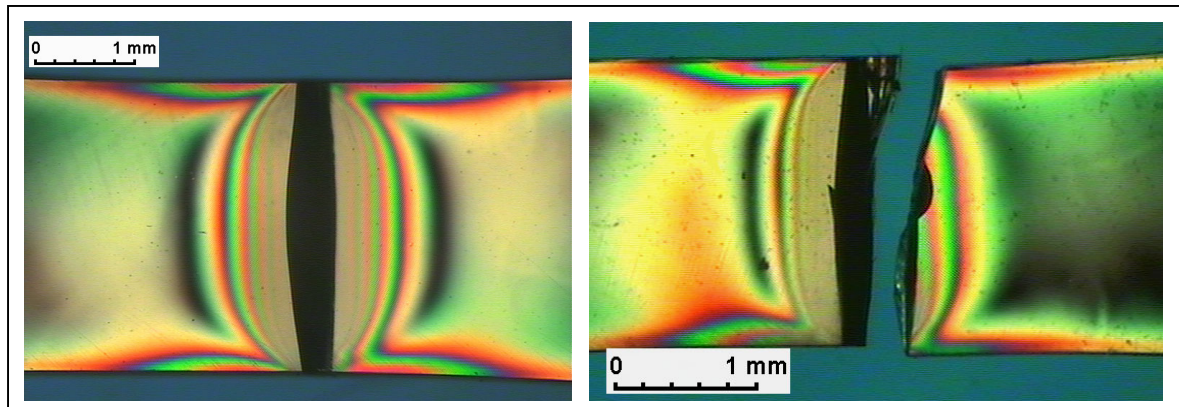


Bild 5.17: QFT-Probe unter polarisiertem Licht vor (links) und nach (rechts) der Prüfung

Um einen tieferen Einblick in die Problematik der Entstehung und Auswirkung der induzierten Eigenspannungen zu gewinnen, aber auch, um auf die Frage „Was messen wir eigentlich?“ antworten zu können, wird in Kapitel 5.5 der Querkugelfaserbündeltest einer Finiten Elemente Analyse unterzogen.

5.4.3 Weitere Faserbündeltests

Im Rahmen dieser Arbeit wurden noch weitere Faserbündeltests untersucht, die allerdings weniger sensibel auf Grenzschichtänderungen reagierten. Im Folgenden werden die Nachteile dieser Tests kurz dokumentiert, und es wird begründet, warum die Tests nicht weiter verfolgt wurden. Diese Tests wurden alle unter Verwendung des gleichen Harzsystems (VEUH) und Variation der Fasertypen durchgeführt. Es wird hierbei auf eine detaillierte Ergebnisdarstellung verzichtet; vielmehr dient die anschließende Übersicht als qualitativer Katalog verschiedener Faserbündelproben.

Bild 5.18 zeigt zunächst schematische Skizzen der 3-Punkt-Biege- sowie Charpy-Proben mit einem zentrisch eingebetteten Faserbündel. Die unbefriedigenden Ergebnisse und Interpretationsansätze sind auf den nicht definierten Spannungszustand im und in der Nähe des Faserbündels zurückzuführen. Aufgrund der „Unsauberkeiten“ bei 3-Punkt-Biegebelastung durch zusätzlich wirkende Zug-, Druck- und Scherspannungskomponenten wurde auch auf die Ergebnisdarstellung des ebenfalls in Bild 5.18 abgebildeten Querbiegefaserbündeltests verzichtet.

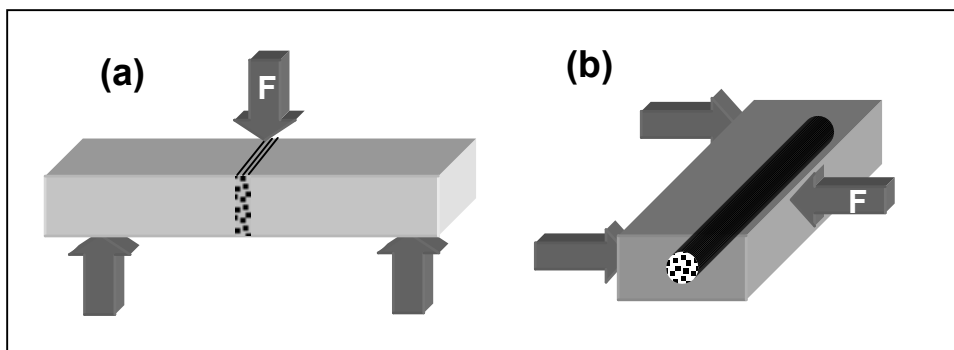


Bild 5.18: Faserbündelproben unter Biege- (a) und Schlagbiegebeanspruchung (b)

Es folgen Ansätze, bei denen die Scherbelastung im Vordergrund stand. Bild 5.19 zeigt den Versuchsaufbau und schematisch den Probekörper eines Faserbündelauszugtests und weiterhin ein unter 45° eingebettetes Faserbündel in einer Mikrozugstabgeometrie. Ein Problem beim Ausziehtest war z.B. die nicht reproduzierbare Probenherstellung, da aufgrund des Kapillareffekts Harz innerhalb des Faserbündels vor der Aushärtung aufstieg. Somit kam es trotz mehrfacher Variation der Einbettlänge immer am Austrittspunkt des Faserbündels aus dem Matrixblock zum Versagen. Bei der 45° -Probe wurde bei der Verwendung von Ten-Epy und VEUH fast nie ein Versagen in der Bündelebene erzielt. Grund hierfür ist die später in Kapitel 5.6.1 gemessene Scherfestigkeit (45°) des Systems, die ungefähr gleich der Reinmatrixfestigkeit ist. Statt einem gewünschten Bruch durch das Faserbündel hindurch versagte teilweise nur die Reinmatrix. Ein weiterführender Test könnte hier unter Variation des Einbettwinkels untersucht werden (30° oder 60°), um somit Querkzug- und Schubbelastungsanteile besser einstellen zu können. Dies wurde allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

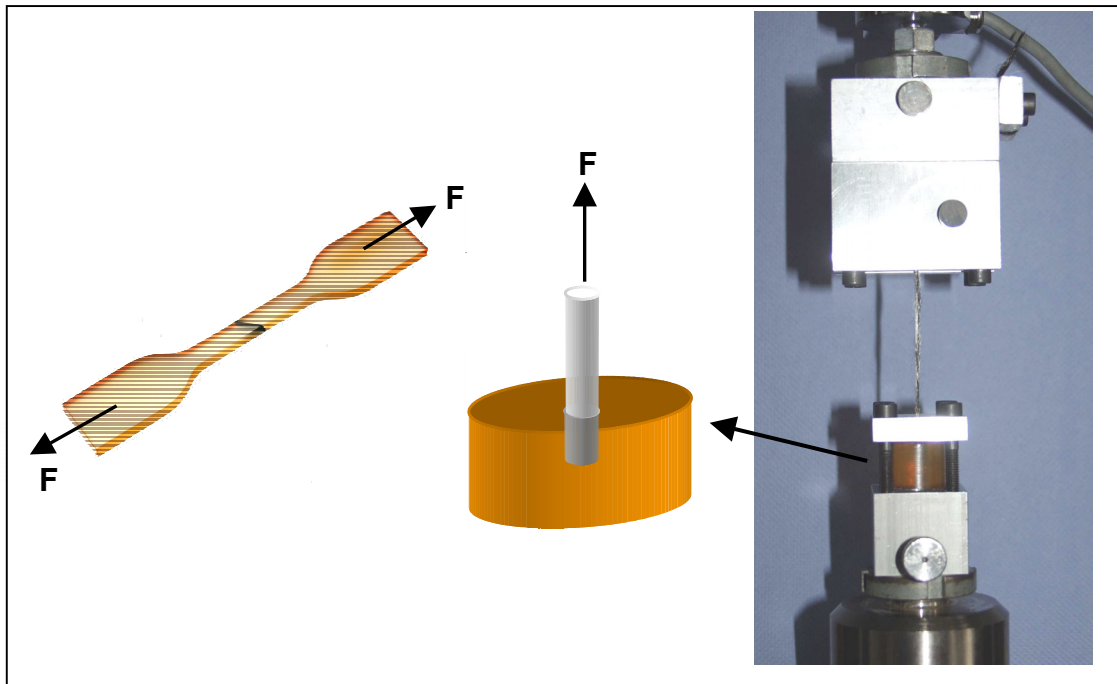


Bild 5.19: Faserbündelauszugtest und 45°-Zugschertest

Weiterhin lieferte ein longitudinal eingebettetes Faserbündel unter Zugspannung (Bild 5.20) auch nur bedingt aussagekräftige Ergebnisse. Das Problem hierbei war, dass das Faserbündel bereits eine zu große Verstärkungswirkung ausübte und somit die Änderungen in der Grenzschicht nicht deutlich genug aufzulösen waren. Dennoch wurden teilweise ein Ablösen und Risse um das Faserbündel herum festgestellt. Wie an den REM-Aufnahmen deutlich wird, scheint ein starker Zusammenhalt im Bündel selbst vorhanden zu sein, wobei viele Matrixreste außen am Bündel verbleiben. Man kann behaupten, dass die parallel zur Zugrichtung eingebetteten Faserbündel-Proben an der Bruchstelle sowohl im Faserbündel selbst, als auch am Rande teilweise lokal auf Scherung an der Grenzfläche beansprucht werden. Dies wird durch die Bildung der Scherlippen deutlich.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass die Auswertung und Ergebnisinterpretation von Faserbündeltests mit großer Sorgfalt durchzuführen ist. Im Allgemeinen wirken Faserbündeltests auf den ersten Blick sehr „einfach“. Es sollte jedoch von Anfang an konsequent die Zielroute verfolgt werden, d.h. Probekörpergeometrie und Mechanik auf Grenzschichtsensibilität hin optimiert werden.

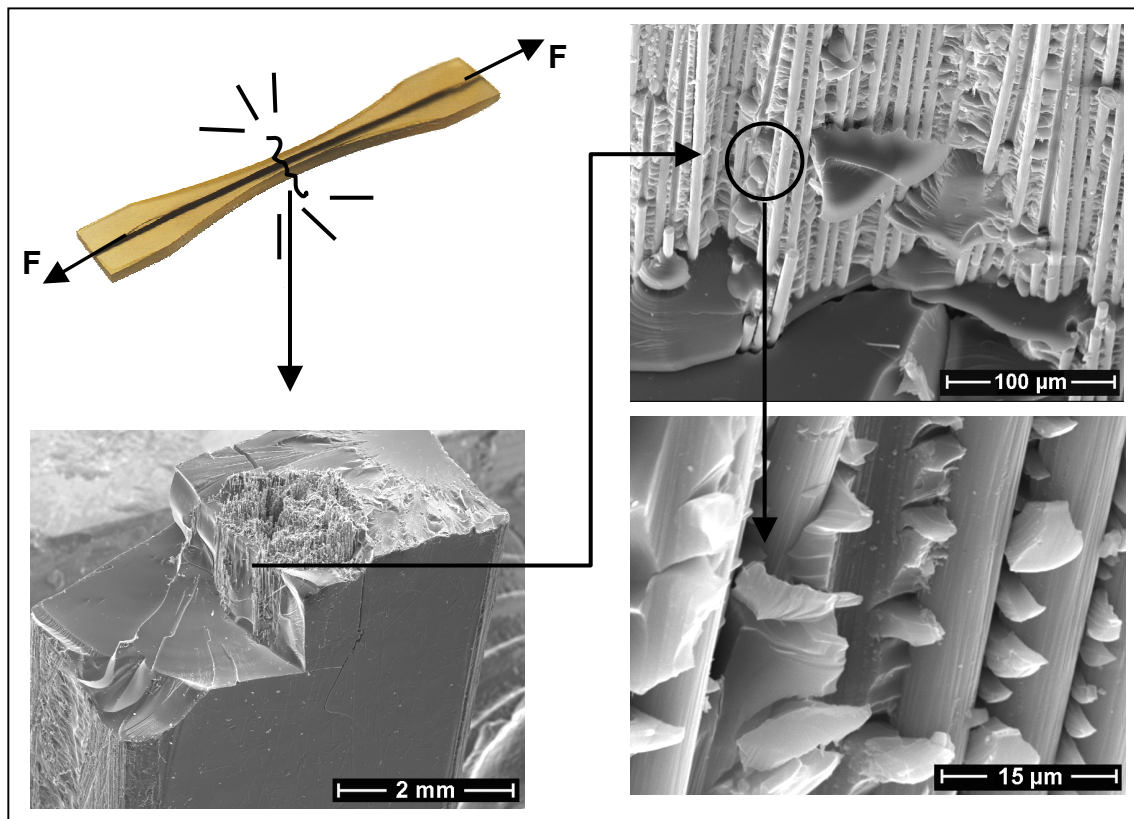


Bild 5.20: Parallel zur Zugrichtung eingebettetes Faserbündel und Bruchflächenaufnahmen (REM) nach Versagen

5.5 FE-Modellierung des QFT

Die Finite Elemente Analyse des QFT unter Verwendung der Materialkombination VEUH/CF soll dazu dienen, die herrschenden Spannungszustände nach der Abkühlung und während des Versuchs zu evaluieren, um daraus Aussagen über auftretende Versagensmechanismen bzw. die Relevanz von Faser/Matrix-Grenzschicht ableiten zu können. Es wurde hierfür die FE-Software COSMOS/M 2.7 verwendet.

5.5.1 Erstellung des Makro- und Mikromodells

Zu Anfang der FE-Modellierung wurden mehrere Annahmen bezüglich verschiedener Aspekte getroffen, die im Folgenden aufgezählt und begründet werden:

- (1) Das Model berücksichtigt keine plastische Deformation der Matrix, es wird linear elastisches Materialverhalten bis zum Auftritt des Versagens angenommen. Dies geht aus den Kraft-Verformungsdiagrammen vom QFT, Querkzugversuch an UD Laminaten und der Reinmatrix hervor. Das Versagen tritt hierin plötzlich nach einem linearen Anstieg auf.
- (2) Es wird ebenfalls kein Kriechen der Matrix berücksichtigt. Wie in Bild 5.21 zu erkennen ist, konnte kein Kriecheffekt während 5 Stunden unter konstanter Last (10MPa) und isothermer Temperaturbedingung (150°C) festgestellt werden. Die Messung aus der DMTA zeigt, dass eher noch eine Erhöhung des komplexen Moduls durch einen Nachhärteeffekt zu erkennen ist als ein Abfall.
- (3) Der spannungsfreie Zustand wurde auf 150°C festgelegt. Obwohl das Material bei 200°C eine Stunde im Ofen verweilt, wurde basierend auf Studien zum Vernetzungsverhalten [138] eine niedrigere Temperatur angenommen, d.h. es wird davon ausgegangen, dass das Material bei 150°C kurzzeitig gleiche Steifigkeit besitzt wie bei 200°C. Da das Aushärten von Duromeren immer mit einem Phasenübergang von flüssig nach fest verbunden ist, besteht die Schwierigkeit bei Modellen immer darin, abzuschätzen, ab welchem Zeitpunkt das Material steif genug ist, um Eigenspannungen zu entwickeln. Es existieren bereits Ansätze, wie in [139], wo z.B. mittels einer FEA gezeigt wird, wie die spannungsfreie Temperatur unter Berücksichtigung der Härtungstemperatur, -zeit und resultierender Materialeigenschaften errechnet werden kann. In [140] hingegen wird eine Methode vorgestellt, die Steifigkeit während des Härteprozesses in-situ zu erfassen. Diese Thematik ist immer noch mit gewissen Unsicherheiten behaftet, jedoch ist die Annahme der Temperatur von 150°C in diesem Falle gerechtfertigt, da nach mehr als 75% Umsetzung der Gesamtreaktion bereits ein genügend hoher komplexer Modul vorhanden ist [141].

- (4) Im Mikromodel wird hexagonale Faserverteilung angenommen. Hierbei sei angemerkt, dass eher konservative Absolutwerte für die Spannungsamplituden zu erwarten sind. In [142,143] werden bei gleichem Faservolumengehalt deutlich höhere Maximalspannungen bei zufälliger, als bei geordneter Faseranordnung errechnet.
- (5) Es herrscht ideale Haftung von Faser und Matrix im Mikromodell. Obwohl diese Annahme für das verwendete Materialsystem nicht von experimentell ermittelten Ergebnissen unterstützt werden kann, wäre die Verwendung von Grenzschichtelementen im FE-Netz des Mikromodells zu diesem Zeitpunkt zu komplex gewesen. Hauptaugenmerk dieser Untersuchung soll im Allgemeinen auf der Spannungsverteilung und vor allem auf dem Einfluss der thermisch induzierten Spannungen nach der Abkühlung liegen.
- (6) Da kein Rutschen in der Einspannung des QFT beobachtet wurde, wird die mechanische Kraft in der Mitte der eingespannten parallelen Probenenden eingeleitet.

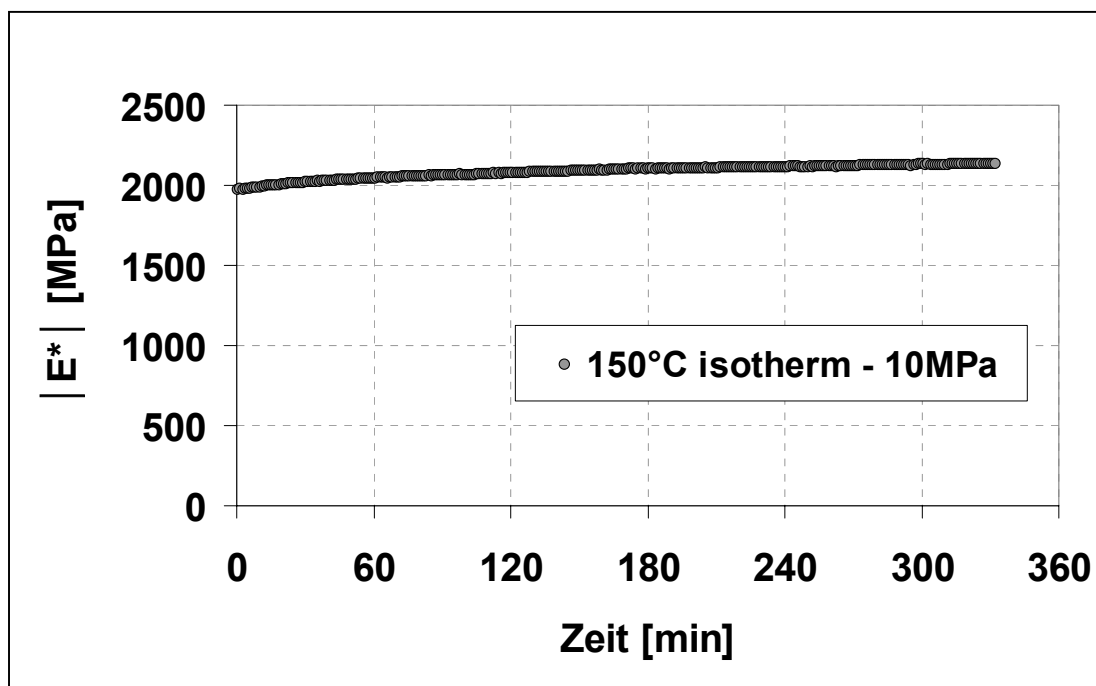


Bild 5.21: Zeitkurve einer statischen Belastung von 10 MPa bei 150°C (VEUH)

Aufgrund der Symmetriebedingungen wurde ein Achtel der Geometrie des QFT als dreidimensionales Modell erstellt. In Bild 5.22 ist die Geometrie und die bereits angewandte parametrische Vernetzung von Makro-, Zwischen- und Mikromodell dargestellt. Die anisotrope Schicht (Bild 5.22b) repräsentiert im Makromodell das eingebettete Faserbündel. Die Materialeigenschaften wurden richtungsabhängig (x parallel zur Faserachse) mit Hilfe der korrigierten Mischungsregel (siehe Anhang A.1) errechnet. Die Dicke der Schicht beträgt gemäß Mikroskopieaufnahmen (Bild 4.5) 0,2mm. Dabei ergibt sich unter Annahme des Faserdurchmessers von 7 μm ein Faservolumengehalt von 46%. Die Aufbringung der statischen Kraft erfolgte in z-Richtung. Bild 5.22d zeigt die Region, in der das Mikromodell entnommen wurde. Diese Region wurde gewählt, da mittels einer Hochgeschwindigkeitskamera festgestellt wurde, dass die Rissinitiierung am Rand der Probe erfolgt.

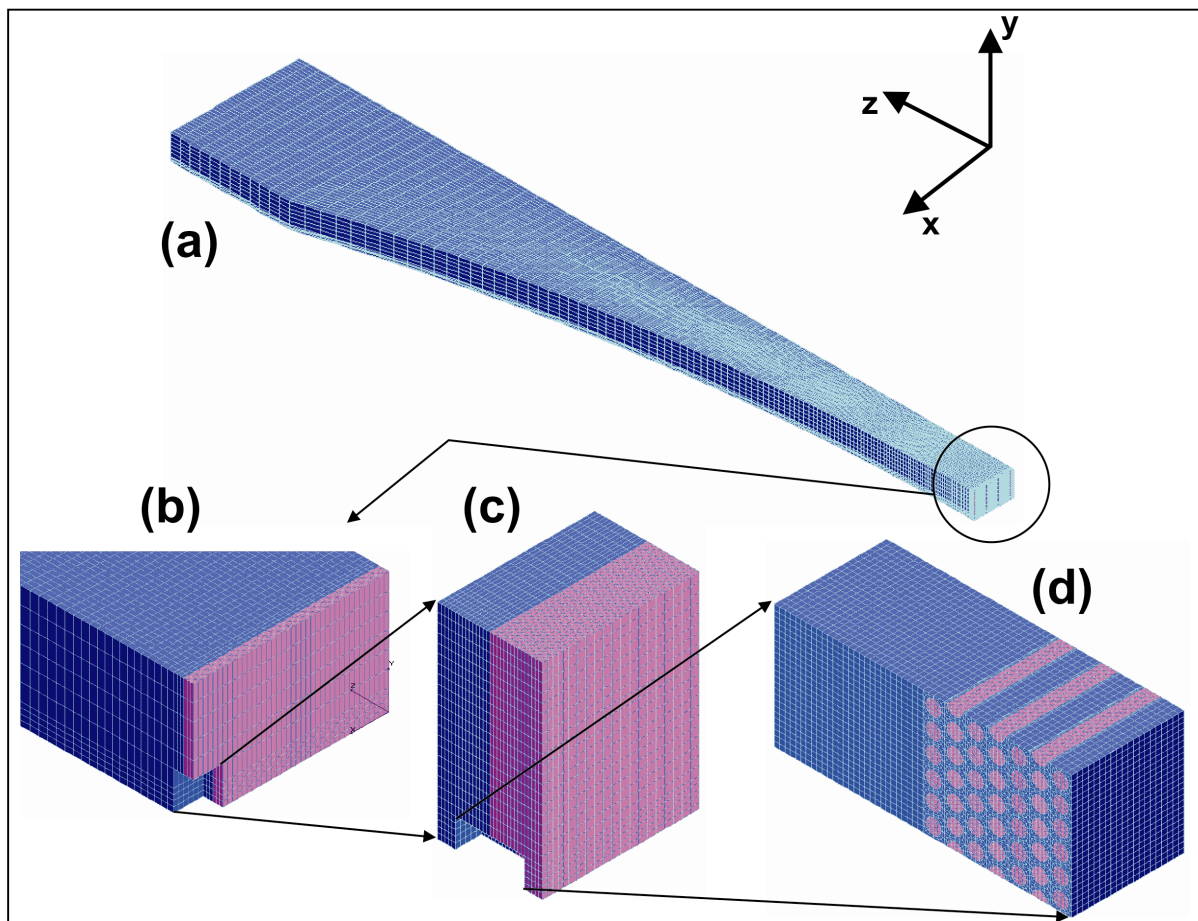


Bild 5.22: Geometrie und Vernetzung der FE - Modelle

Tabelle 5.4: Eckdaten der drei FE - Modelle

	Geometrie [mm]	Kleinstes Element [mm]	Anzahl der Elemente	Anzahl der Knoten
Makromodell	2 x 1,25 x 36	0,05 x 0,055 x 0,033	62689	60720
Zwischenmodell	0,2 x 0,3 x 0,391	0,010 x 0,011 x 0,0066	16926	15000
Mikromodell	0,05 x 0,055 x 0,131	0,003 x 0,00175 x 0,00185	58401	57120

Tabelle 5.4 charakterisiert die FE-relevanten Aspekte noch etwas näher. Die in der Einleitung vorgestellte „displacement coupling technique“ wurde in diesem Falle zweimal angewendet, nämlich zwischen Makromodell und Zwischenmodell und zwischen Zwischenmodell und Mikromodell. Die in den FE-Modellen verwendeten temperaturabhängigen Materialeigenschaften können dem Anhang A.2 entnommen werden. Dabei wurde der thermische Ausdehnungskoeffizient α mittels thermomechanischer Analyse ermittelt. Eigenschaften wie die Querkontraktionszahl ν , α oder E-Modul der Einzelfasern wurden dem Herstellerdatenblatt oder aus [122] entnommen.

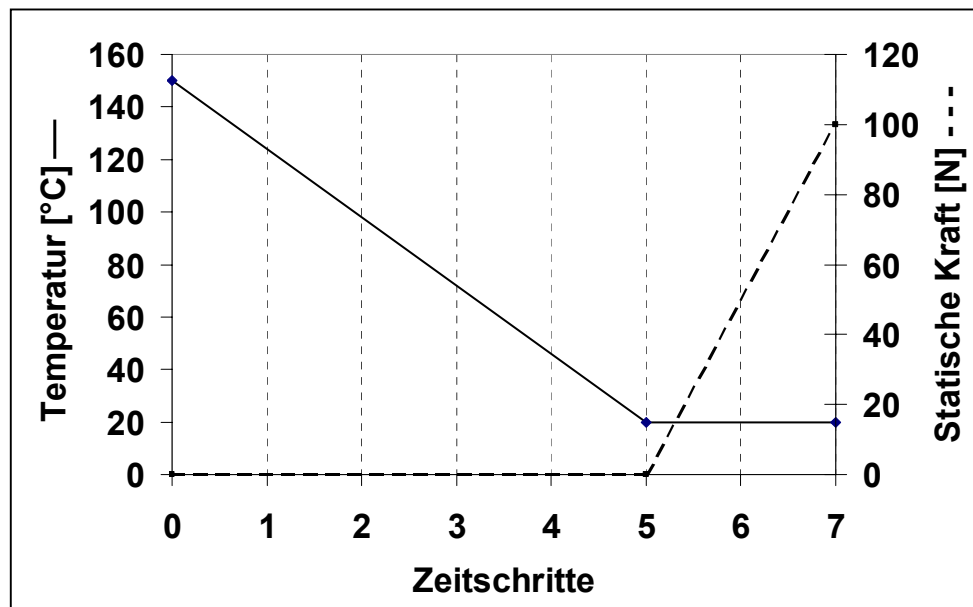


Bild 5.23: Simulation der Vorgänge Abkühlen und mechanische Belastung im FE-Modell

Um die Abkühlung und die anschließend aufgebrachte Kraft zu simulieren, wurde eine Zeitkurve mit 7 Schritten definiert und in das Modell implementiert. Die Zeitintervalle sind willkürlich wählbar und dienen nur dazu, die Software zu kontrollieren. Bild 5.23 zeigt die systematische Vorgehensweise der Berechnung, wobei von Schritt 1 – 5 von 150°C auf 20°C ohne Einwirkung externer Kräfte abgekühlt wird und anschließend bei 20°C eine statische Kraft in den Schritten 6 – 7 mit konstanter Zunahme von 0 – 100N aufgebracht wird.

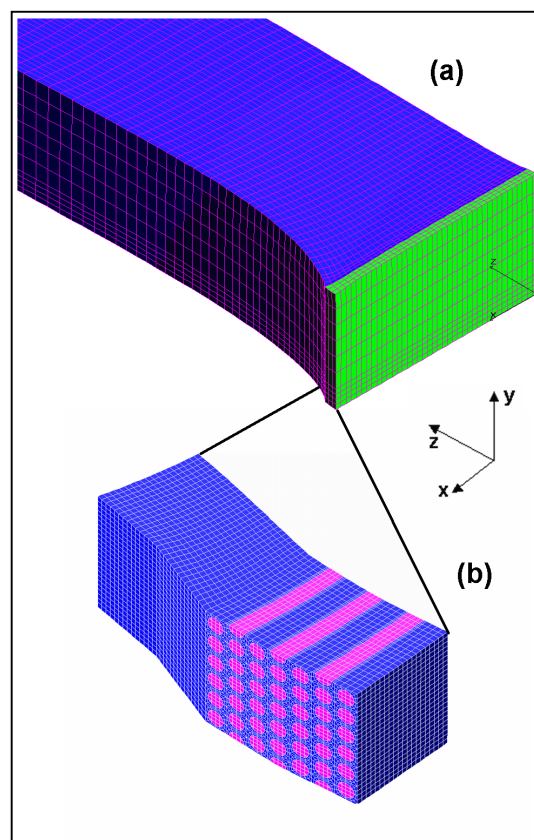


Bild 5.24: Verformung des Makro-(a) und Mikromodells (b) nach Schritt 7

Das Versagen des QFT dieser Materialkombination tritt bei 10 MPa (obere Grenze) auf. Dies korrespondiert zu einer wirkenden Kraft von 100N bei einem Querschnitt von 10 mm² (2,5 mm x 4 mm). Der zurückgelegte Weg beim Experiment ist dabei 0,137 mm. Das Ergebnis der FEA beim Aufbringen der Kraft von 100N ist 0,124 mm. Dies ist eine akzeptable Übereinstimmung und bildet somit die Grundlage für die Annahme eines gut simulierten Versuchs. Aufbauend hierauf können nun die

berechneten Verschiebungen an den jeweiligen Seitenflächen des Makromodells durch lineare Interpolation auf das jeweils kleinere ausgewählte Segment übertragen werden. Bild 5.24 zeigt die Deformationen (Maßstab 1:20) nach Schritt 7. Die relativ steife Faserbündelschicht gibt in x-Richtung natürlich weniger nach als die Reinmatrix.

5.5.2 Spannungsverteilung und Einfluss der thermischen Eigenspannungen

In Bild 5.25 wird die Spannungskomponente σ_x für das Makromodell mit und ohne Faserbündelschicht (FBS) gezeigt. Die Software erlaubt es, die einzelnen Komponenten auszublenden; so werden die Grenzwerte der Farbskala verändert und die Spannungen können besser aufgelöst werden. Die σ_x Spannungen sind höher in der FBS als in der Grenzschicht hin zur Matrix. Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten werden Druckspannungen in der FBS (im inneren Teil) und Zugspannungen in der Matrix generiert. Ergebnisse aus dem Mikromodell können dieses Verhalten noch besser auflösen und erklären (Bild 5.29d). Während des Kühlvorgangs kann die Matrix die steifen Fasern kaum zusammendrücken; daher bilden sich Zugspannungen in jede Richtung, da sich ein statischer Gleichgewichtszustand einstellt. Dieser Effekt kann zu Faser/Matrix-Ablösen durch die transversal zur Faserachse wirkenden Kräfte führen. Betrachtet man die Scherspannungen in der xz-Ebene, so wurden diese durch zwei Gründe gebildet: zum Einen durch die bereits angesprochene Tatsache der ungleichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten lokal und zum Anderen durch das Scherdeformationsverhalten (Scherdehnung) global. Dies resultiert in einer Zone mit höheren Scherspannungen im Bereich des Übergangs zwischen Matrix und FBS, jedoch bauen sich die Scherspannungen relativ schnell in x-Richtung ab.

Bild 5.25c und d zeigen τ_{xz} nach dem 7. Schritt mit und ohne FBS. Es wird deutlich, dass die höchsten Spannungen in der Matrix und nicht in der FBS lokalisiert sind. Die Scherspannungen in der xy-Ebene und yz-Ebene sind sehr gering und an dieser Stelle irrelevant.

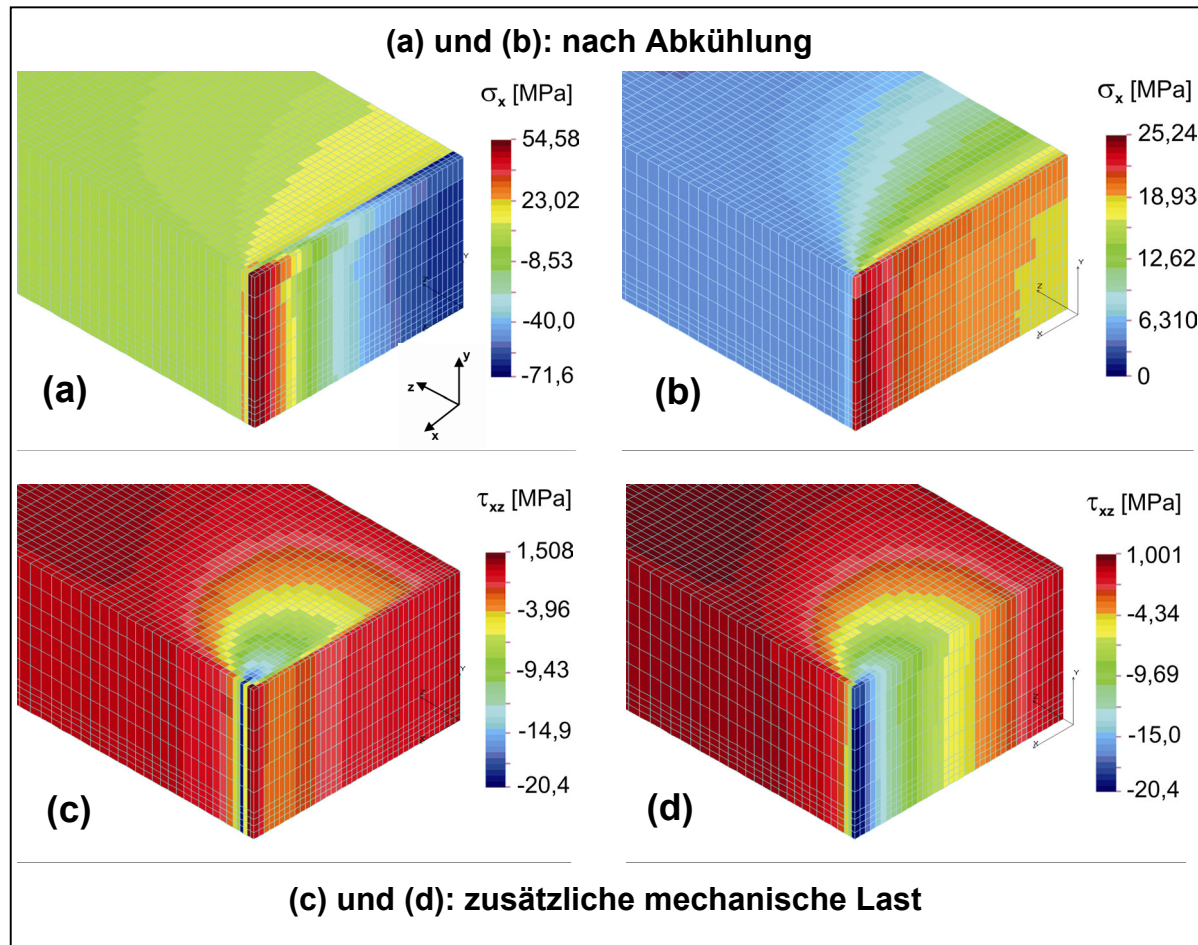


Bild 5.25: Spannungskomponenten aus dem Makromodell: (a) σ_x mit FBS nach Schritt 5; (b) σ_x ohne FBS nach Schritt 5; (c) τ_{xz} mit FBS nach Schritt 7; (d) τ_{xz} ohne FBS nach Schritt 7

Ein Vergleich der absoluten errechneten Werte von Makro- und Zwischenmodell ergibt, dass beim jeweils kleineren Modell immer höhere Spannungswerte errechnet werden. Dies steht im Einklang mit der präziseren Berechnung aufgrund eines kleineren Modells mit feinerem Netz und mehr Freiheitsgraden. Das Mikromodell liefert somit die exaktesten Werte, da es weiterhin in der Lage ist, zwischen den Einzelkomponenten Faser und Matrix (Materialeigenschaften) zu unterscheiden. Bei der Betrachtung der Ergebnisse des Mikromodells wurde immer eine „Außenschicht“ (Breite = eine Fasereinheitszelle) weggeschnitten, um Randeffekte durch den Übergang auszuschließen.

Die höchste Spannungskonzentration bildet sich am Probenrand, wo auch die Rissinitiation im Experiment stattfindet. In einer zweidimensionalen Darstellung, wie

in Bild 5.26 gezeigt, spiegelt die Spannungsintensität aus der FEA nach Schritt 5 die experimentell beobachtete Spannungsverteilung (Differenz aus den Hauptnormalspannungen $\sigma_1 - \sigma_2$) nach dem Abkühlen der Probe unter polarisiertem Licht sehr gut wider.

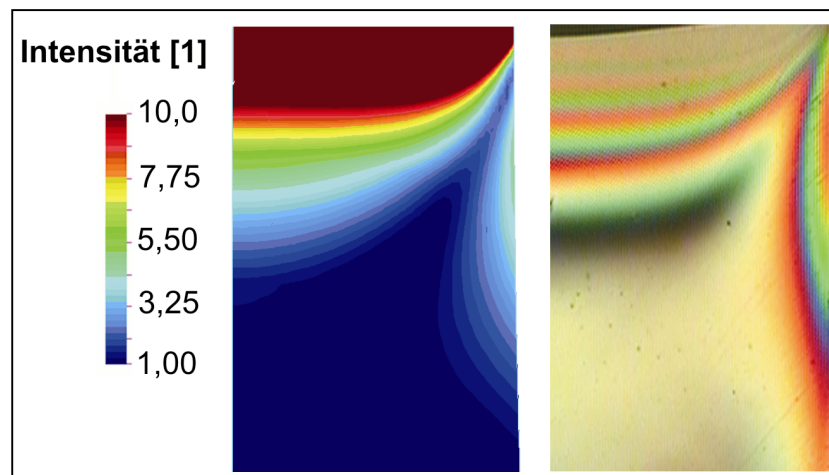


Bild 5.26: Vergleich Spannungsintensitätsplot FEM (links) und Experiment (rechts)

Bei zusätzlicher Aufbringung der statischen Kraft wurden die Spannungen auf die bereits existierenden thermischen Eigenspannungen in jede Richtung überlagert, d.h. die Werte nach Schritt 7 bedeuten Spannungen aus Abkühlung + Spannungen aus der statischen Belastung. Bild 5.27 stellt die wichtigste Komponente σ_z des Makro-, Zwischen- und Mikromodells dar. Die gleiche Tendenz, nämlich die Spannungskonzentration am Rand der Probe, kommt bei allen Modellen sehr gut zur Geltung, was ein Zeichen dafür ist, dass die Randbedingungen sehr gut auf jeweils kleinere Modell transferiert worden sind. Es ist jedoch deutlich erkennbar, dass nach Aufbringen der Zugkraft keine einheitliche Spannungsverteilung vorliegt. In Bild 5.28 ist dies anhand der Auftragung von σ_z entlang des Querschnittes in der Probenmitte der QFT-Probe (2mm, da nur Hälfte im Modell) explizit dargestellt. Der experimentell erreichte Wert von 10 MPa ist nur ein Mittelwert und keinesfalls bezeichnend für den gesamten Querschnitt. Man muss hier zusätzlich berücksichtigen, dass die Spannungen im Mikromodell sogar noch höher sind als die dargestellten Spannungen aus dem Makromodell.

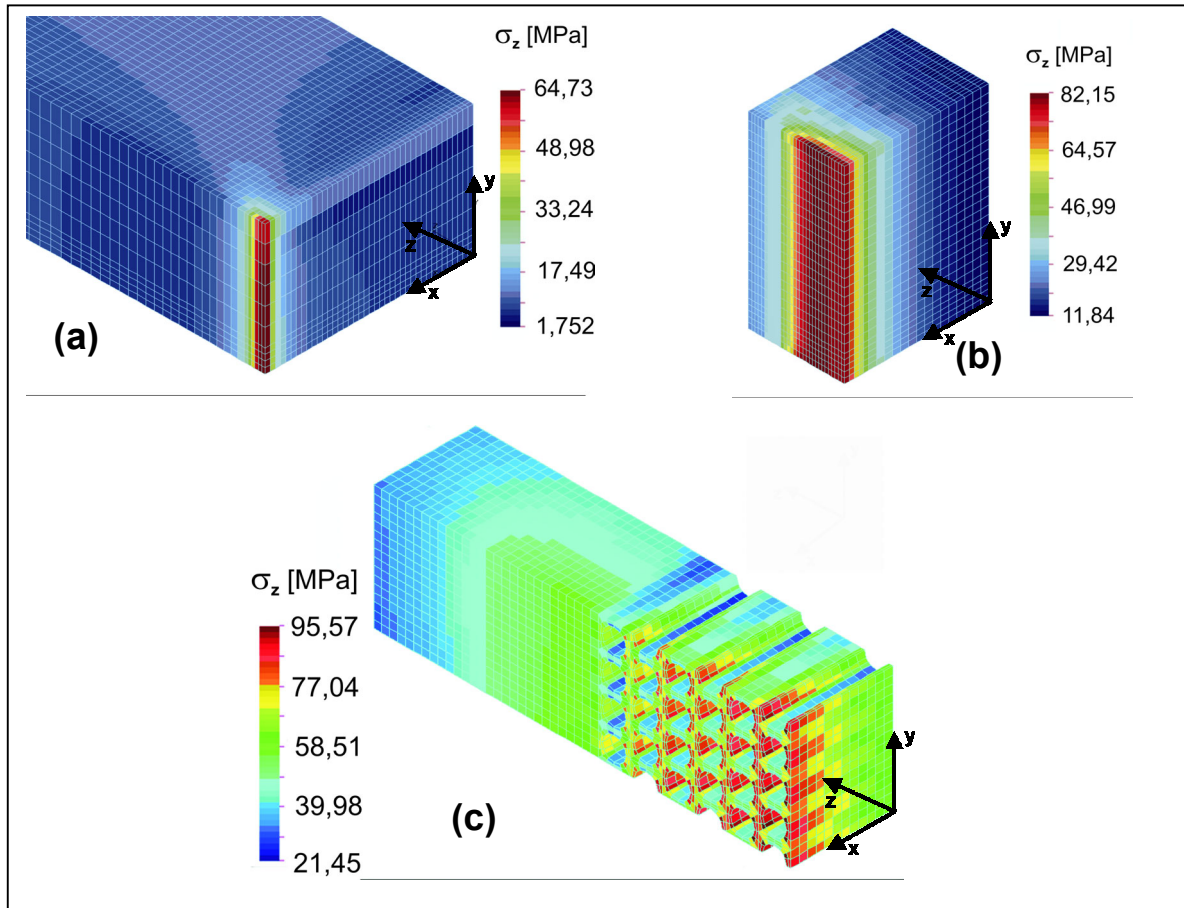


Bild 5.27: Spannungskomponente σ_z nach Schritt 7 im (a) Makromodell, (b) Zwischenmodell und (c) Mikromodell

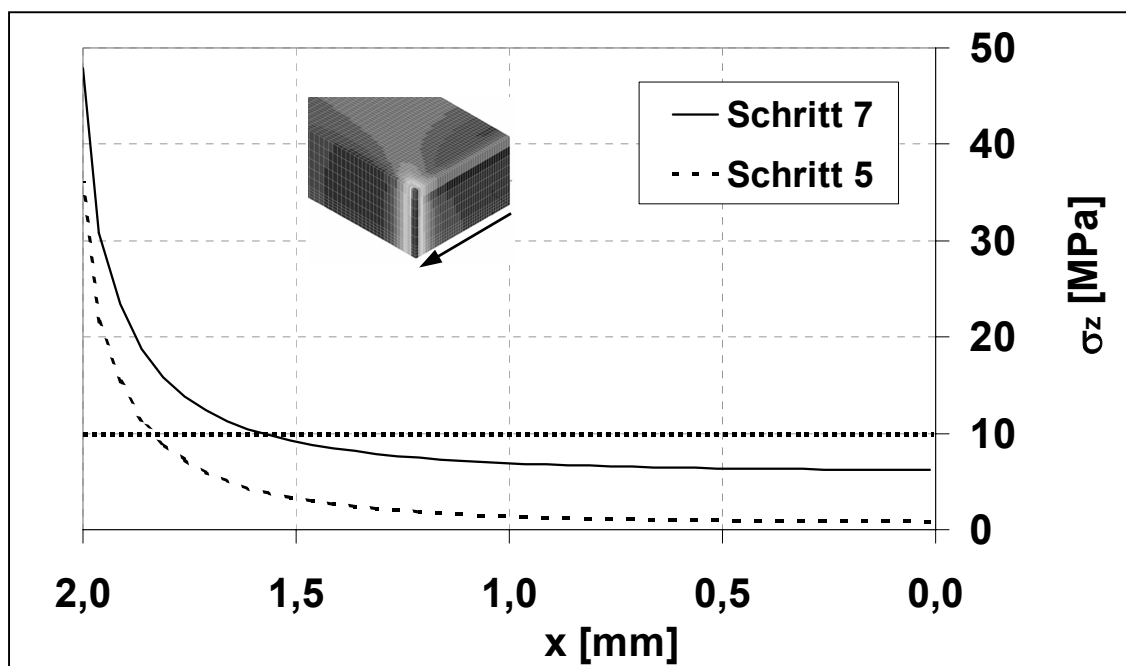


Bild 5.28: Spannungsverteilung von σ_z in der Mitte der Probe nach Abkühlen (Schritt 5) und Aufbringen der statischen Kraft (Schritt 7)

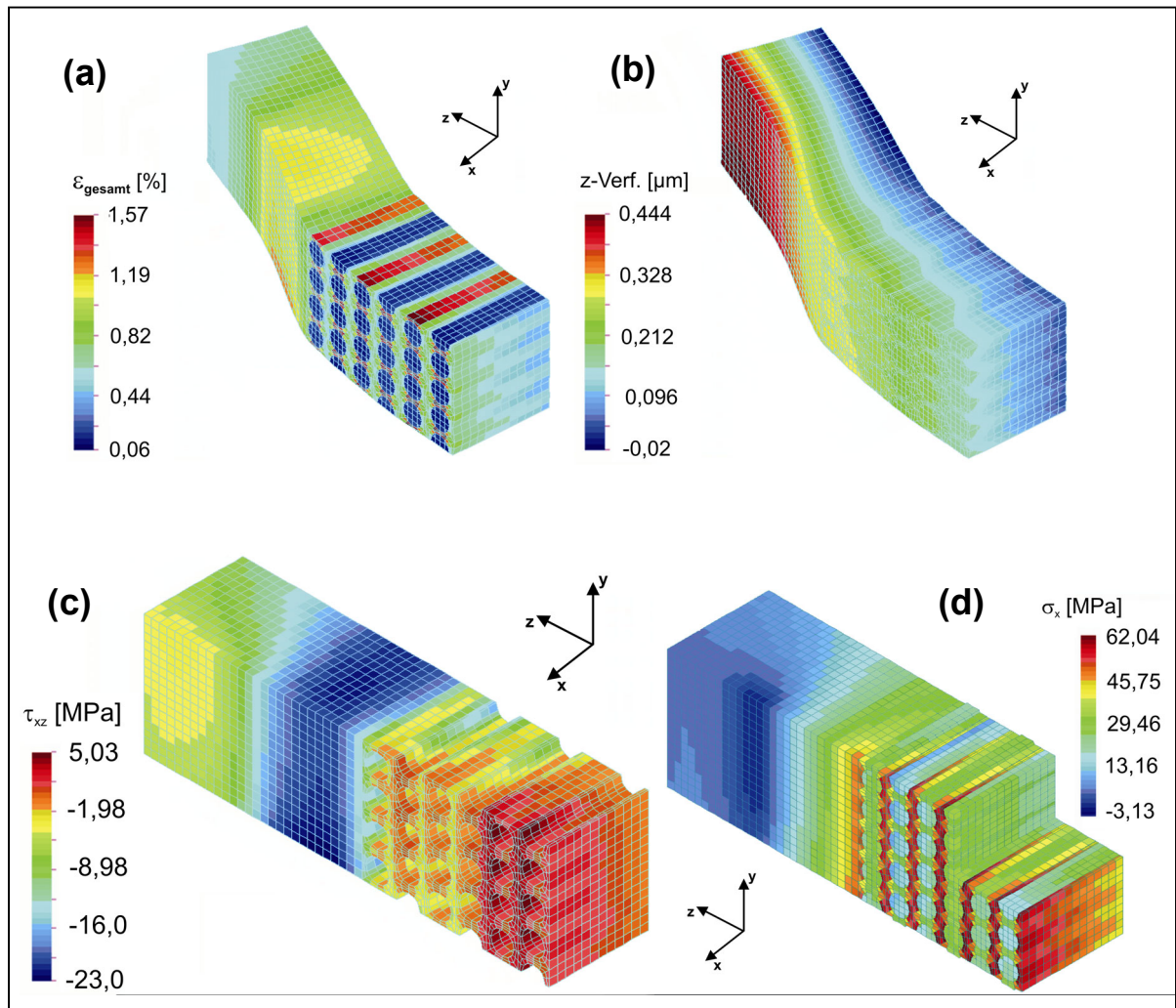


Bild 5.29: Ergebnisse aus dem Mikromodell: (a) Gesamtdehnung nach Schritt 7; (b) Z-Verformung nach Schritt 7; (c) τ_{xz} nach Schritt 7; (d) σ_x nach Schritt 5

Bild 5.29a verdeutlicht noch einmal die Entwicklung der einzelnen Spannungen aufgrund des unterschiedlichen Dehnungsverhaltens. Im Mikromodell ist dieser Effekt noch drastischer aufgrund noch größerer Diskrepanzen der Materialeigenschaften. Die steifen Fasern dehnen sich kaum, wobei maximale Dehnung in der Matrix zwischen den Fasern erreicht wird (Dehnungsüberhöhung). Die Verformung in z-Richtung (Bild 5.29b) nimmt zur Mitte des Faserbündels hin ab, wobei im Randbereich der Reinmatrix die höchste Verformung stattfindet. Wie auch beim Makromodell bleibt festzuhalten, dass die Schubspannung τ_{xz} in x-Richtung abnimmt und ihr Maximum am Übergangsbereich von FBS zu Reinmatrix besitzt. Die Spannungen in x-Richtung nach Schritt 5 zeigen selbst bei diesem kleinen

selektierten Segment schon eine Abnahme entlang der Faserachse, wobei σ_x in den Fasern wie auch im Makromodell (in der FBS) erkennbar in Richtung Bündelmitte zunimmt.

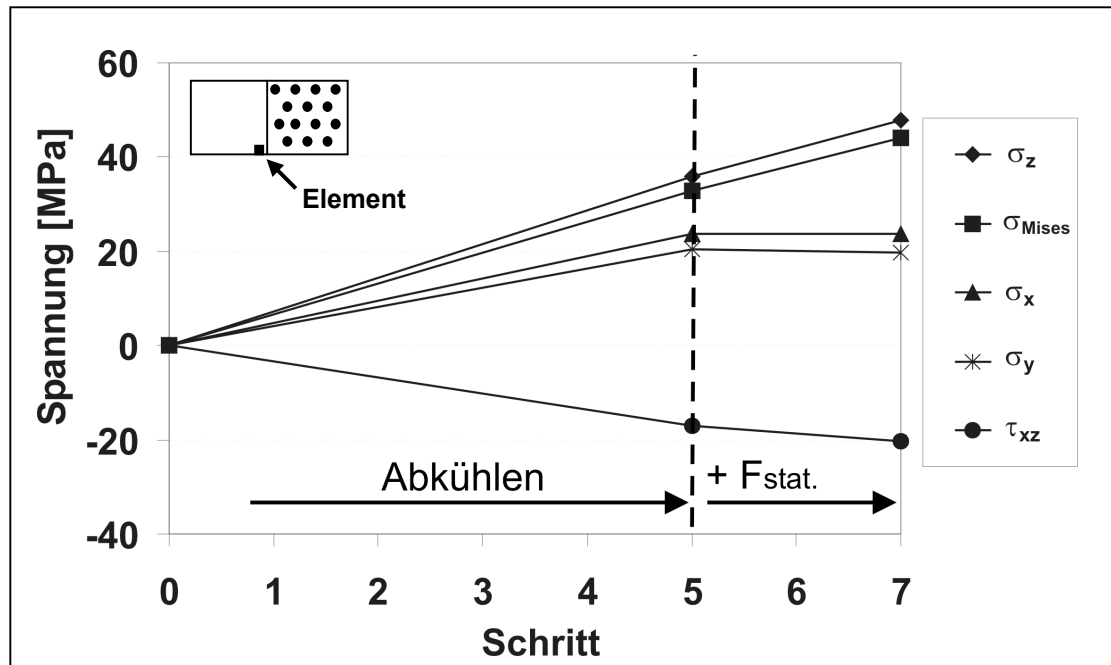


Bild 5.30: Entwicklung der einzelnen Spannungskomponenten in der Matrix nahe der FBS

Das Aufbringen der statischen Kraft hat einen eher geringen Einfluss auf σ_x , σ_y und τ_{xz} in der Region „Reinmatrix“ im Vergleich zur dominierenden σ_z . Die Entstehung der verschiedenen Spannungen in einem Element nahe des Faserbündels (siehe Graph) zeigt diesen Effekt deutlich auf. Aus Bild 5.30 wird deutlich, dass fast 75% der resultierenden Spannungen durch die Abkühlung und die damit implizierten Eigenspannungen entstehen. Dies stimmt auch mit dem Ergebnis aus 5.4.2 überein, wo das VEUH „milder“ gehärtet wurde, d.h. dem Material wurde Zeit gegeben, thermische Spannungen in der Härtingsphase bereits abzubauen, was folglich in einer Erhöhung der Bruchspannung des QFT um 70% zum Ausdruck kam.

Es existieren bereits viele Arbeiten auf diesem Gebiet, jedoch zum größten Teil unter der Verwendung von CF/EP. Die Untersuchungen im Hinblick dieser Thematik mit VE-Harzen ist eher begrenzt. Dabei gewinnen VE-Harze immer mehr an Bedeutung

und es ist wichtiger denn je, solche Effekte als Grundlagenuntersuchungen dem anwendungsorientierten Ingenieur zur Verfügung zu stellen, um die Entwicklung neuer Harzsysteme zu fördern und Prozessparameter zu optimieren. Basierend auf einem numerischen Modell, zeigte Stone [144] mit Hilfe einer Abschätzung eine Erhöhung der Eigenspannungen aufgrund von Nachhärteschumpfung in GF/VE-Rohren auf. Die Erhöhung der Eigenspannungen hängt vom Verhältnis Wandstärke zu innerem Radius ab und steigt mit zunehmenden Verhältnis, was eine sehr wertvolle Information für die Entwickler von Rohrleitungen war. Es scheint sehr glaubhaft, dass Eigenspannungen in GF/VE irreversible Matrixdeformation und „Debonding“ in der Härtungsphase hervorrufen [145]. Weiterhin wurde festgestellt [146], dass CF/VE z.B. deutlich geringere Querkzugfestigkeiten besitzen als etwa GF/VE, wobei letztere Materialkombination weniger interlaminares Versagen aufwies. Dies kann ein Indiz dafür sein, dass bei Verwendung von Kohlenstofffasern in VE die Bildung von thermischen Eigenspannungen noch drastischer zur Geltung kommen kann.

Generell liefern Makro- und Mikromodell Ergebnisse mit gleichen Tendenzen. Dies lässt die Aussage zu, dass im Speziellen die gewählte Übertragungsmethode der Makro-/Mikromodellierung erfolgreich war. Betrachtet man die Spannungsverteilungen, so stellt man fest, dass es zu einer Spannungskonzentration am Übergangspunkt zwischen Faserbündel und Reinmatrix kommt. Deshalb wird das Versagen beim QFT auch an dieser Stelle eingeleitet werden. Bildet sich jedoch ein Grenzschichtgradient mit außerordentlich guten mechanischen Eigenschaften um die Faser, kann dies zu völlig anderen Spannungszuständen und somit auch anderen Versagensmechanismen führen. Ein Beispiel ist die Betrachtung der Bruchfläche vom VE/EP Material. Der Riss wächst hierbei innerhalb des Faserbündels und das Bündel verbleibt nicht nur auf einer Seite der Probenhälften. So werden wahrscheinlich die Spannungskonzentrationen am Probenrand durch die stabilere Grenzschicht überwunden. Dies ist allerdings nur eine Annahme und muss in Folgearbeiten durch erweiterte FE-Modelle erörtert werden.

5.5.3 Versagensanalyse

Werden die Scherspannungen aus den Ergebnissen der FEA betrachtet, so nimmt τ_{xz} in x-Richtung parallel zu den Fasern ab. Dieses Verhalten konnte mittels mikrofraktographischer Analyse an Bruchflächen von QFT-Proben mittels REM festgestellt werden. Bild 5.31 zeigt eine Aufnahme der markierten Region, wobei der Pfeil die Rissausbreitungsrichtung angibt. Schon bei geringer Vergrößerung sind zwei unterschiedliche Regionen erkennbar.

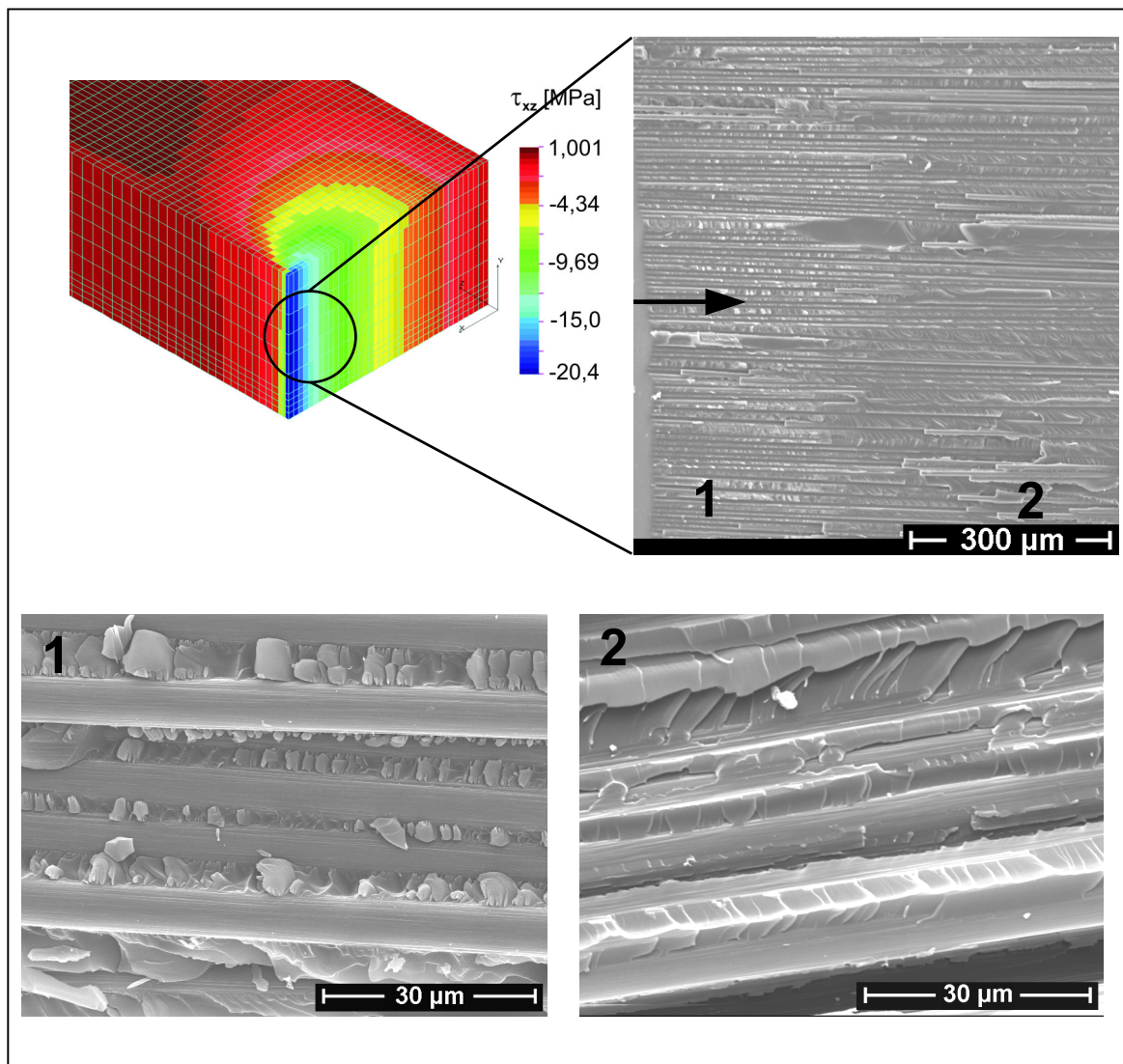


Bild 5.31: Verifizierung der FEM-Ergebnisse durch mikrofraktographische Merkmale an QFT-Bruchflächen (REM-Aufnahmen)

In Region 1 dominiert Scherversagen (Mode II), welches auf die vermehrte Bildung von „Hackles“ zurückzuführen ist. Nach etwa 200-300 µm in Richtung Probenmitte ist ein verändertes Bruchbild mit anderen fraktographischen Merkmalen zu erkennen. Die Stufen im Bruchbild der Matrix resultieren aus einem Zusammenfließen lokaler Normalspannungsbrüche auf unterschiedlichen Ebenen, d.h. Querkzugversagen (teilweise Mode I) kann hier angenommen werden. Es wäre also bei einer Variation des Radius' bei der QFT Probengeometrie denkbar, je nach Materialkombination eine Balance zwischen Scher- und Querkzugversagen einzustellen.

Versagenskriterien werden meistens angewandt, um Matrixfließen oder –versagen unter dreidimensionalem Spannungszustand voraussagen zu können. Das parabolische Versagenskriterium wird hierbei als eines der vertrauenswürdigsten im Hinblick auf die Anwendung auf Polymere angesehen [147]. Tschoegl [148] definierte die Versagensgrenze eines Polymers mathematisch durch eine Parabel, gebildet unter Verwendung der Oktaedernormalspannung und Oktaederschubspannung:

$$\tau_0^2 = a_1 - a_2 \sigma_0, \quad (12)$$

wobei a_1 und a_2 aus experimentellen Versuchsreihen (Zug- und Schubspannungsermittlung) ermittelt werden können. Die Parameter für VEUH ergeben sich somit zu $a_1 = 1600$ und $a_2 = 21,9$. Die Oktaederspannungen definieren sich folgendermaßen:

$$\sigma_0 = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3} \quad (13)$$

$$\tau_0 = \frac{\sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2}}{3} \quad (14)$$

σ_1 , σ_2 und σ_3 drücken die Hauptnormalspannungen aus.

In Bild 5.32 ist das parabolische Versagenskriterium für das verwendete VEUH basierend auf gemessenen Werten für Zug- und Scherspannung (70 MPa und 40 MPa) aufgetragen. Die Fülle der Datenpunkte stellt die Spannungspaare σ_0 / τ_0 (Oktaedernormalspannung / Oktaederschubspannung) für jedes einzelne Element im gesamten Mikromodell nach Schritt 5 und 7 dar. Nach der Abkühlung kann kein

Matrixversagen festgestellt werden (Punkte innerhalb der Parabel). Die wirkenden Spannungen können aber bereits hoch genug sein, um Mikrorisse zu initiieren. Nach Aufbringen der mechanischen Last allerdings führen höhere Spannungen zu Matrixversagen, d.h. die Spannungspaare überschreiten die Parabelgrenze.

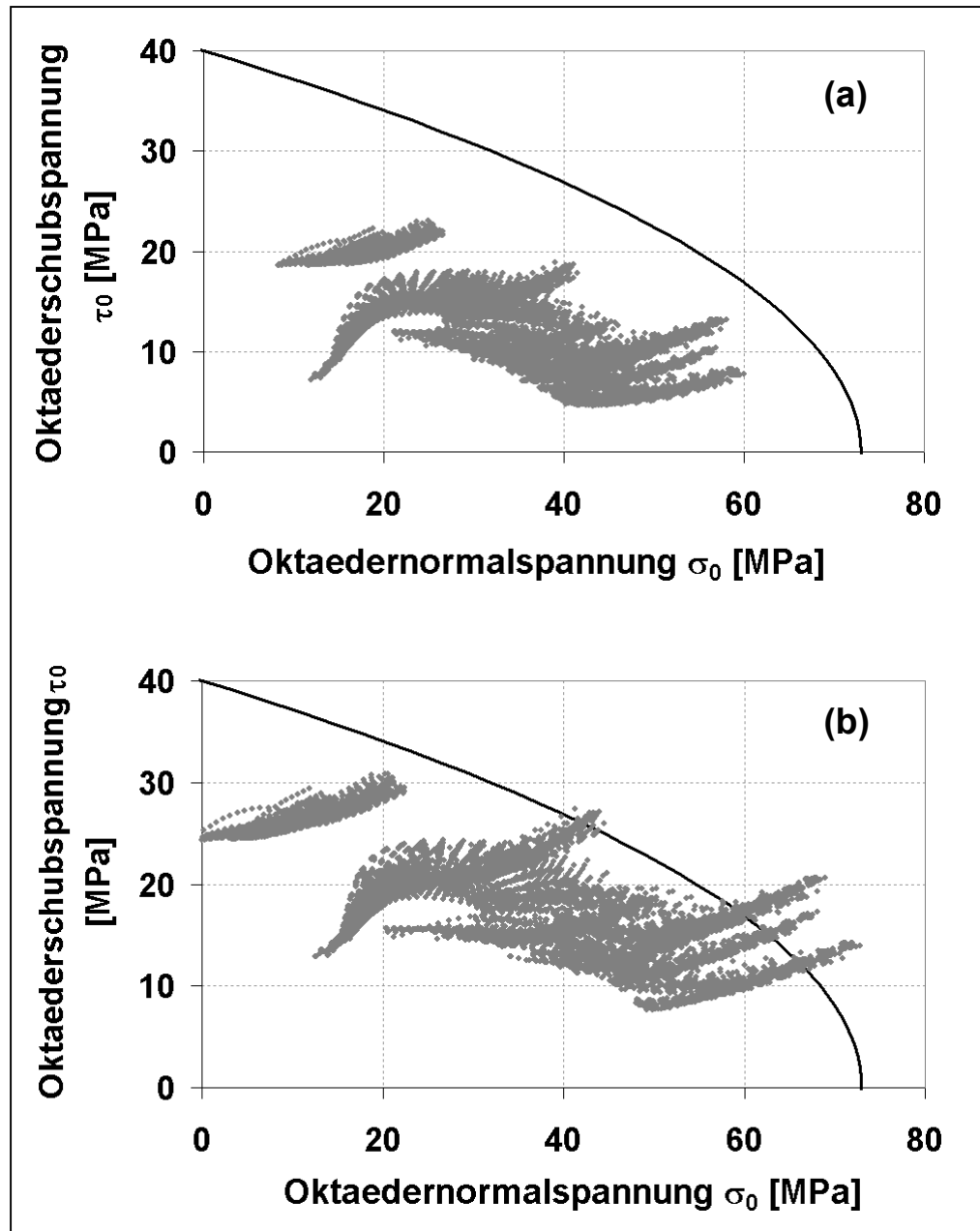


Bild 5.32: Parabolisches Versagenskriterium für VEUH und Spannungspaare σ_0 / τ_0 aus FEM (Mikromodell) nach (a) Schritt 5 und (b) Schritt 7

Die Elemente, die außerhalb der Parabel liegen, sind vorwiegend um die Fasern verteilt und nicht am Übergangspunkt von Faserbündelschicht zu reiner Matrix. Dies

bedeutet, dass Matrixversagen primär an der Faser/Matrix-Grenzfläche stattfindet. Jedoch scheint der Spannungskonzentrationseffekt zwischen FBS und reiner Matrix einen größeren Einfluss auf das globale Versagensverhalten auszuüben als die Tatsache von verfrühtem Matrixversagen an der Grenzfläche.

5.6 Makromechanik

5.6.1 Quasistatische Versuche

Die im RTM Verfahren gefertigten Lamine mit Lagenaufbau $[0]_8$, $[0/90]_{2S}$ und $[+45/-45]_{2S}$ wurden einem umfangreichen Prüfprogramm unterzogen. Aus der Vielzahl der Versuchsergebnisse sollen speziell die Kennwerte näher betrachtet werden, welche sich besonders sensibel bezüglich Veränderungen im Grenzschichtbereich zwischen Faser und Matrix verhalten. Makromechanische Kennwerte dienen in erster Linie zur qualitativ vergleichenden Betrachtung in Bezug auf verschieden ausgebildete Faser/Matrix-Grenzschichten. In Tabelle 5.5 sind die Ergebnisse der $[0]_8$ Platten aufgelistet.

Tabelle 5.5: Makromechanische Kennwerte ermittelt an $[0]_8$ - Laminaten

Eigenschaft	VEUH	ETBN	VE/EP
Faservolumengehalt [%]	57	56	56
Zugversuch 0° $\sigma_{Z,0^\circ}$ [MPa]	1614 ± 56	1602 ± 20	1561 ± 156
Biegeversuch 0° $\sigma_{B,0^\circ}$ [MPa]	1518 ± 90	1414 ± 74	1198 ± 88
Zugversuch 90° $\sigma_{Z,90^\circ}$ [MPa]	$47,4 \pm 4,9$	$65 \pm 4,5$	$72 \pm 2,9$
Biegeversuch 90° $\sigma_{B,90^\circ}$ [MPa]	$86 \pm 4,6$	$91,8 \pm 5,9$	$108 \pm 3,7$
Dehnungsüberhöhungsfaktor f_e (nach Puck)	2,62	2,64	2,83
Scherversuch (Lauke) τ_{Lauke} [MPa]	$29 \pm 2,8$	$25,9 \pm 3,7$	-
ILSS $\tau_{int.}$ [MPa]	$80,5 \pm 4,8$	$76,2 \pm 3,5$	-

Deutlich erkennbar ist bei den hier verwendeten Materialien eine Verbesserung der querzug- und querbiegebelasteten Proben mit Zunahme der Zähmodifikation. Dem minimalen Unterschied im Faservolumengehalt bei VEUH kommt dabei eine eher geringe Bedeutung zu. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass es sich bei den 90°-Kennwerten um keine „reinen 90°-Werte“ handelt, da der im Gelege vorhandene Glasschussfaden immerhin 4% des Gesamtgewichtes ausmacht. Anhand verschiedener lichtmikroskopischer Schliffbilder wird in Bild 5.33 die Faseranordnung verdeutlicht, die zum Gesamtverständnis hinsichtlich der Interpretation der Ergebnisse notwendig ist.

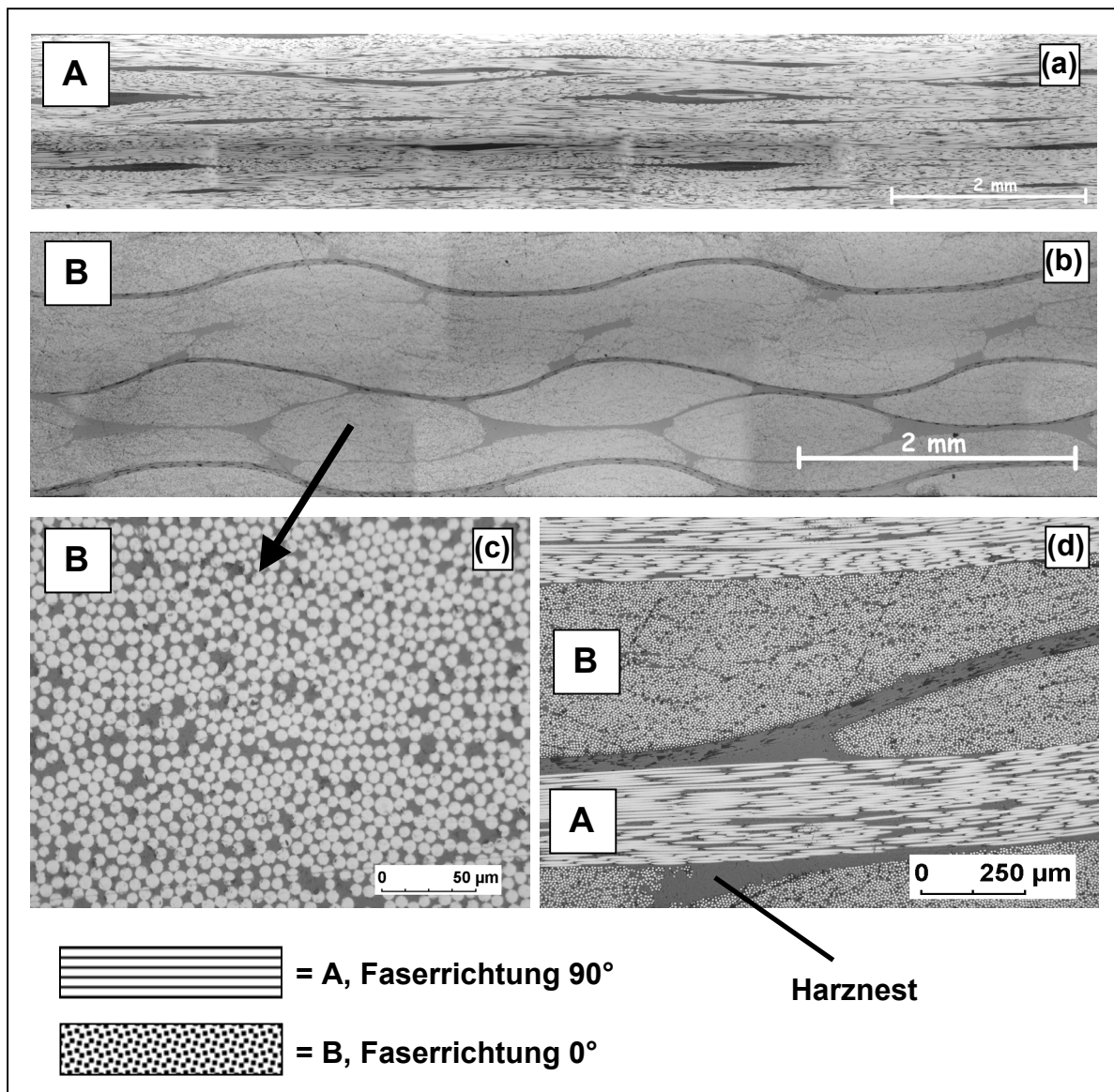


Bild 5.33: Lichtmikroskopische Aufnahmen an $[0]_8$ (a,b,c) und $[0,90]_{2S}$ – Laminaten (d)

Bild 5.33a und b zeigen Schliffbilder einer RTM-Platte in und quer zur Faserrichtung. Wie unschwer zu erkennen ist, sorgt der Glasschussfaden für eine interlaminare Separation. Des Weiteren bilden sich Harznester, deren Entstehung u.a. auch durch die starke Ausbildung der Einzelrovings hervorgerufen wird. Innerhalb der Faserrovings (Bild 5.33c) lässt sich jedoch eine sehr gute Imprägnierung der Einzelfasern feststellen. In den $[0/90]_{2S}$ – Laminaten kommt es durch bessere Ausnutzung der lokalen Anordnung zu einer höheren Kompaktierung des Verstärkungsgewebes (Bild 5.33d). Der Glasschussfaden wirkt bei 90° -Prüfrichtung als eine 0° -Verstärkung, so dass höhere Werte erzielt werden als bei „reinen“ 90° -Proben. Hinzu kommt die Faserwelligkeit, d.h. der mesomechanische Aspekt einer ungleichmäßigen Fasernanordnung. Da dieser Effekt jedoch bei allen RTM – Laminaten gleich war, kann dieser bei konstantem Faservolumenanteil zur vergleichenden Betrachtung vernachlässigt werden. Die erzielten Werte an dieser Stelle mit Werten aus der Literatur zu vergleichen, ist jedoch nicht sinnvoll.

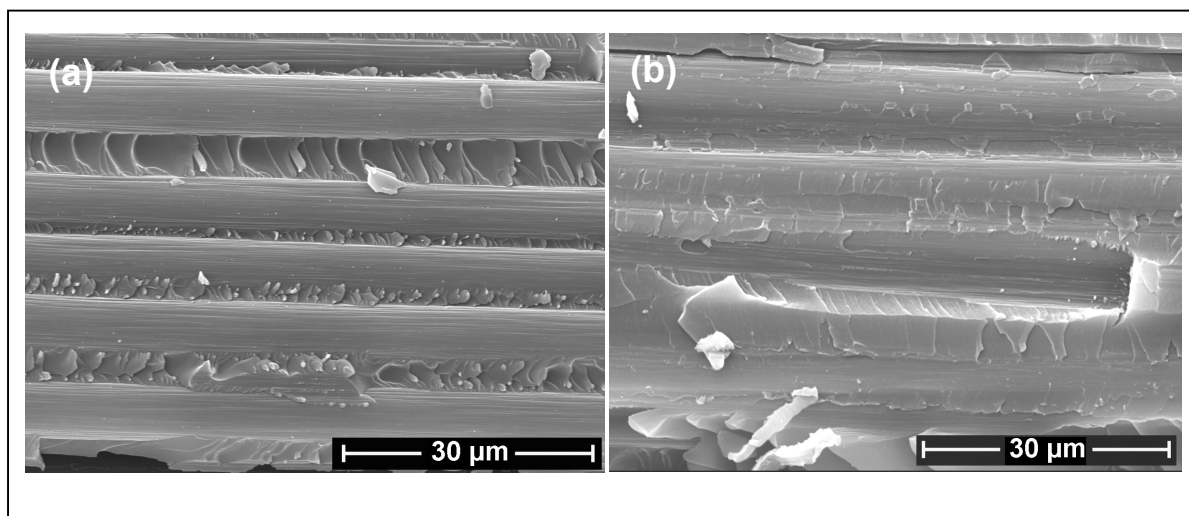


Bild 5.34: REM Aufnahmen an Bruchflächen nach Querkzugbelastung: (a) VEUH, (b) VE/EP

Die Dehnungsüberhöhung variiert aufgrund der unterschiedlichen Matrix- E-Moduli nur geringfügig und erlaubt es somit, die 90° - Werte vor diesem Hintergrund miteinander zu vergleichen. Wie bereits bei den Bruchflächen des QFT erkannt, ändert sich das Verhalten an der Faser/Matrix-Grenzschicht und der damit

zusammenhängende Versagensmechanismus deutlich. Die Aufnahmen der Bruchflächen (Bild 5.34) zeigen sehr große Ähnlichkeiten mit denen des QFT und bestätigen die Theorie der Ausbildung einer mechanisch stabilen Grenzschicht bei VE/EP, da auch hier kohäsives Versagen der Matrix nahe an der Grenzschicht beobachtet werden kann. Es muss hier nochmals betont werden, dass die Festigkeit der Reinmatrix mit zunehmender Zähigkeit abnimmt. Es ist eine eher schlechte Faser/Matrix-Haftung bei VEUH zu erkennen.

Bei den faserdominierten 0° -Kennwerten lässt sich eine leicht abfallende Tendenz von VEUH zu VE/EP erkennen. In diesem Zusammenhang spielt die Festigkeit der Reinmatrix eine eher untergeordnete Rolle. Die hierbei wirkenden Versagensmechanismen sind Faserbruch, Faser/Matrix-Ablösen, Matrixrissbildung und Grenzflächenscherversagen. Die ineinandergreifenden Versagensmechanismen sind sehr komplex und können gleichzeitig auftreten, meistens aber ist die Anzahl von Faserbrüchen für die 0° -Festigkeit ausschlaggebend. Die Abnahme der 0° -Eigenschaften kann hier auf die durch gute Faser/Matrix-Haftung entstandenen Spannungsspitzen um die Fasern herum zurückzuführen sein. Diese sorgen für vermehrte Faserbrüche, wie Bild 5.35 schematisch darstellt.

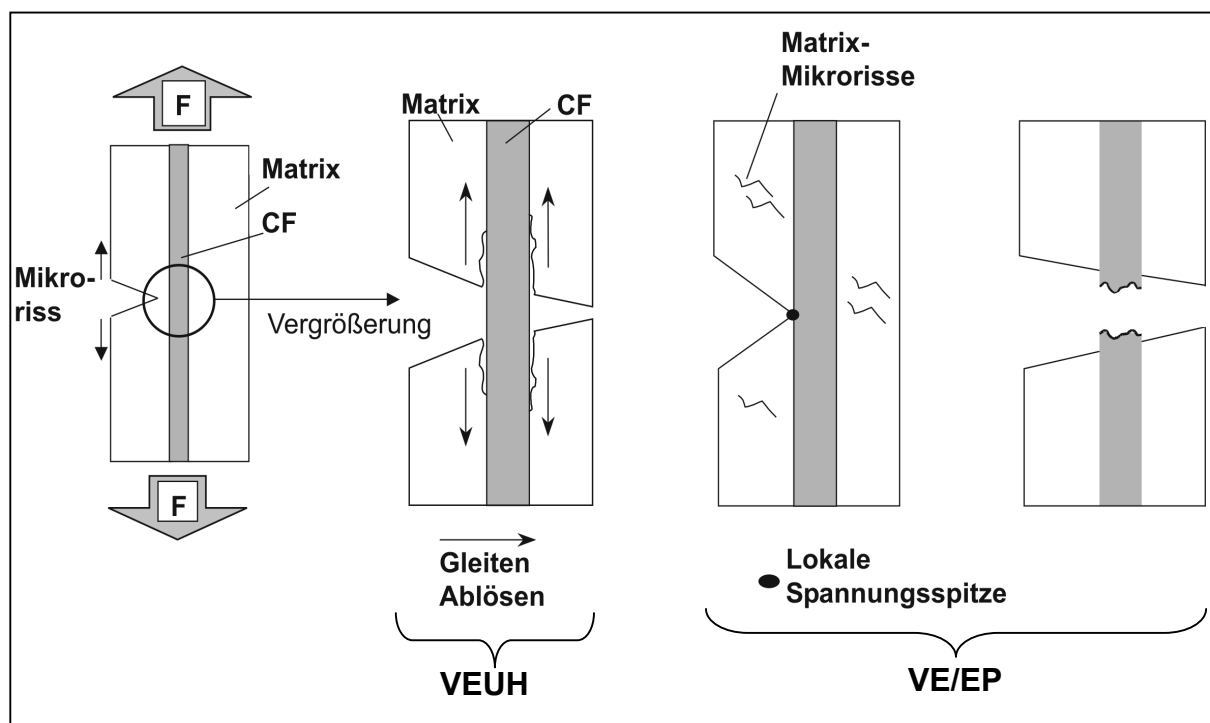


Bild 5.35: Versagensmechanismen unter 0° -Zug Beanspruchung

Die CF kann bei VEUH auch nach Ablösen von der Matrix an der Grenzfläche immer noch ihre überragende Zugfestigkeit in Faserrichtung zur Geltung bringen. Bei VE/EP hingegen kommt es evtl. eher zum Faserbruch, obwohl VE/EP mehr Matrix-Mikrorisse durch erhöhte Bruchdehnung und Flexibilität des Reinmatrixsystems ertragen kann. Es kann jedoch keine eindeutige Erklärung aufgrund der zu großen Diskrepanzen in den Reinmatrizeigenschaften gegeben werden.

Bei der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit (ILSS) hingegen ist der leichte Vorteil von VEUH gegenüber ETBN durch den Weichmachereffekt bei Zugabe des Flüssigkautschuks und die damit hervorgerufene Herabsetzung der Scherfestigkeit des Reinmatrixsystems zu erklären. Im Fall VE/EP trat während der Scherprüfungen eine hohe plastische Verformung auf, so dass die resultierenden Werte für die Scherfestigkeiten nicht verwendet werden dürfen.

Tabelle 5.6: Makromechanische Kennwerte ermittelt an $[0/90]_{2S}$ und $[+45/-45]_{2S}$ - Laminaten

Eigenschaft	VEUH	ETBN	VE/EP
Faservolumengehalt [%]	65	65	65
Biegeversuch $[0,90]_{2S}$ $\sigma_{B,0/90}$ [MPa]	1133 ± 73	1215 ± 130	1007 ± 59
Biegeversuch $[+/-45]_{2S}$ $\sigma_{B,45}$ [MPa]	275 ± 7	259 ± 7	182 ± 7
Zugversuch $[0,90]_{2S}$ $\sigma_{Z,0/90}$ [MPa]	716 ± 63	796 ± 38	777 ± 35
Schubfestigkeit $[+/-45]_{2S}$ τ_{12} [MPa]	68 ± 1	70 ± 3	57 ± 3
Schubmodul $[+/-45]_{2S}$ G_{12} [GPa]	$7,7 \pm 0,62$	$7,05 \pm 0,32$	$4,8 \pm 0,34$

Bei den Kennwerten, die an $[+45/-45]_{2S}$ Platten ermittelt wurden, stellt sich ein deutlicher Unterschied zwischen VEUH und ETBN im Gegensatz zu VE/EP ein. Dies ist zum größten Teil durch die geringere Eigenfestigkeit der Reinmatrix VE/EP im Gegensatz zu den anderen Harzen zu erklären, die bei multidirektionalem

Lagenaufbau eine bedeutendere Rolle spielen kann als bei unidirektionalen Laminaten. Bei Proben, die unter 45° belastet werden, kommt die Ausbildung der guten Grenzschicht bei VE/EP kaum zum Tragen, da die Reinmatrix hierbei zu sehr unter Scherung steht. Schubmodul und Schubfestigkeit von CF-verstärktem VE/EP scheint also ein Schwachpunkt dieses Matrixsystems zu sein, was sich bereits in den gemessenen Werten der IFSS (5.3.2) zeigte und hier nochmals an makromechanischen Kennwerten belegt wird.

Im Vergleich zur ILSS verringert sich τ_{12} bei ETBN nicht im Gegensatz zu VEUH; der Unterschied wird erst in den Schubmodulwerten ersichtlich. Bei $\sigma_{Z,0/90}$ ist wiederum ein Einfluss der guten Grenzschicht bei VE/EP erkennbar. Die Matrix kann in diesem Falle mehr Dehnung und durch die bessere Faser/Matrix-Haftung auch mehr Mikrorissbildung vor allem in den 90° -Lagen ertragen, bis es zum endgültigen Versagen kommt. Somit werden Spannungskonzentrationen an den festigkeitsdominierenden 0° -Schichten länger vermieden und es kommt erst später zu Faserbruch. Bei $\sigma_{B,0/90}$ allerdings tritt der Effekt wieder weniger zum Vorschein, da allgemein das Biegeversagen auch auf wirkende Druck- und Scherspannungen zurückzuführen ist.

5.6.2 Einfluss erhöhter Temperaturen

Um den Einfluss bei erhöhten Temperaturen der faserverstärkten UD-Systeme zu untersuchen, wurden 3-Punkt-Biege Prüfungen an einer Universalprüfmaschine mit adaptierter Temperaturkammer durchgeführt. Aufgrund der großen Diskrepanz in den thermischen Eigenschaften der Reinmatrixsysteme wurde zu Vergleichszwecken eine Temperatur gewählt, die 25% unter dem Absolutwert der dynamisch (DMTA) ermittelten Glasübergangstemperatur liegt. Bei VEUH und ETBN beträgt diese Temperatur in etwa 180°C und bei VE/EP 65°C . Bild 5.36 zeigt die jeweilige prozentuale Abnahme von $\sigma_{B,90^\circ}$ und $\sigma_{B,0^\circ}$ in Bezug auf den Kennwert bei Raumtemperatur für VEUH, ETBN und VE/EP.

Es kann erkannt werden, dass die Biegefestigkeiten in 0° -Richtung bei allen Materialien etwa 45% abnehmen. Bei den Biegefestigkeiten in 90° -Richtung allerdings sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Erstaunlich, dass die gute

Grenzschicht bei VE/EP unter erhöhter Temperatur nicht zum Tragen kommt. Hier nimmt $\sigma_{B,90^\circ}$ etwa 30% ab, wobei $\sigma_{B,90^\circ}$ bei VEUH und ETBN nur 15% bzw. 20% abnimmt. Da bei 3-Punkt-Biegebelastung die Probe zu einem bestimmten Anteil ebenfalls Druck- und Schubbelastung erfahren muss, kann dies zusätzlich zur Erklärung der geringeren Werte bei VE/EP beitragen. Des Weiteren liegen die höheren Werte ($\sigma_{B,90^\circ}$) bei VEUH und ETBN in der temperaturbeständigeren Matrix begründet, wobei die Reinmatrizeigenschaften beim faserverstärkten $\sigma_{B,0^\circ}$ weniger von Bedeutung sind.

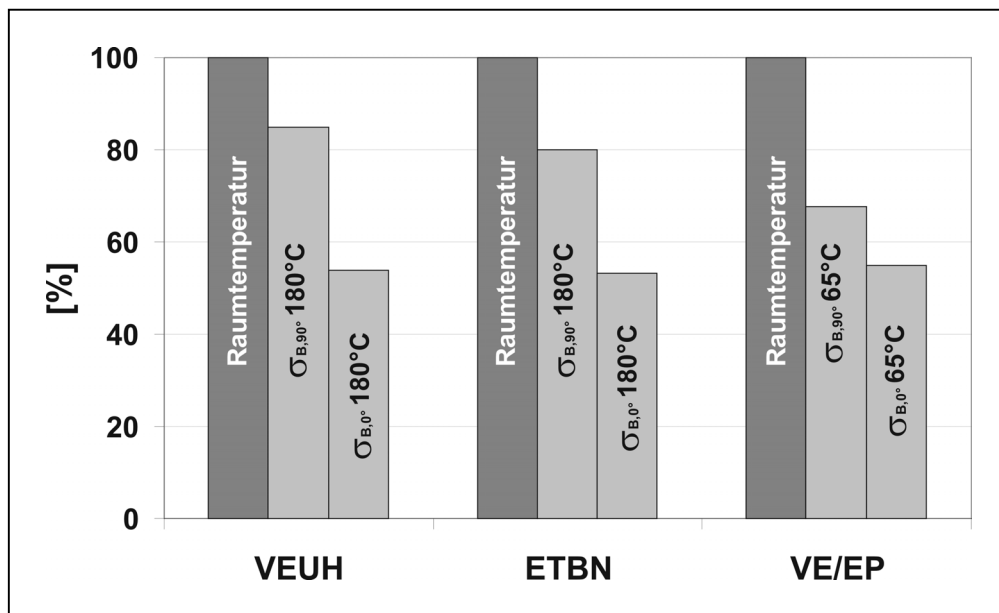


Bild 5.36: Einfluss erhöhter Temperaturen auf die Biegeeigenschaften

5.6.3 Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse

Bei den Ergebnissen der DMTA an 90°-Zugproben stellt sich auf den ersten Blick ein ähnliches Verhalten wie bei den Reinmatrixsystemen (Bild 5.7) ein. In Bild 5.37 ist der auf Raumtemperatur normierte komplexe Modul in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Bei gleich gewählten Parametern weist ETBN gegenüber VEUH einen kleinen Steifigkeitsverlust auf, während $|E^*|$ bei VE/EP bereits bei viel niedrigeren Temperaturen abzubauen beginnt. Dies geschieht bei VEUH und ETBN auch mit ähnlicher Tendenz, lediglich bei höheren Temperaturen zeigt sich das faserverstärkte

Material etwas beständiger. Ein wesentlicher Unterschied beim VE/EP Material gegenüber dem reinen Harz besteht in einem zweiten sichtbaren Übergang bei ca. 250°C des verstärkten Materials. Im Gegensatz zur Reinmatrix kann hier über einen Temperaturbereich von ca. 100°C noch 10% Reststeifigkeit in Bezug auf $|E^*|$ bei Raumtemperatur verzeichnet werden, bevor es zur Annäherung gegen Null oder Bruch der Probe kommt. Dies bedeutet, dass sich eine neue Phase gebildet haben muss, die stabiler ist als die eigentliche IPN Struktur. Diese Phase muss die Grenzschicht sein, da dieser Effekt einzig und allein durch die Zugabe der Fasern auftrat und die Faserschicht eine lokale Matrixmodifikation hervorruft. Im Gegensatz zu den statisch temperaturabhängig ermittelten Werten (Biegung), wurde hier wiederum nur unter Zugbelastung geprüft.

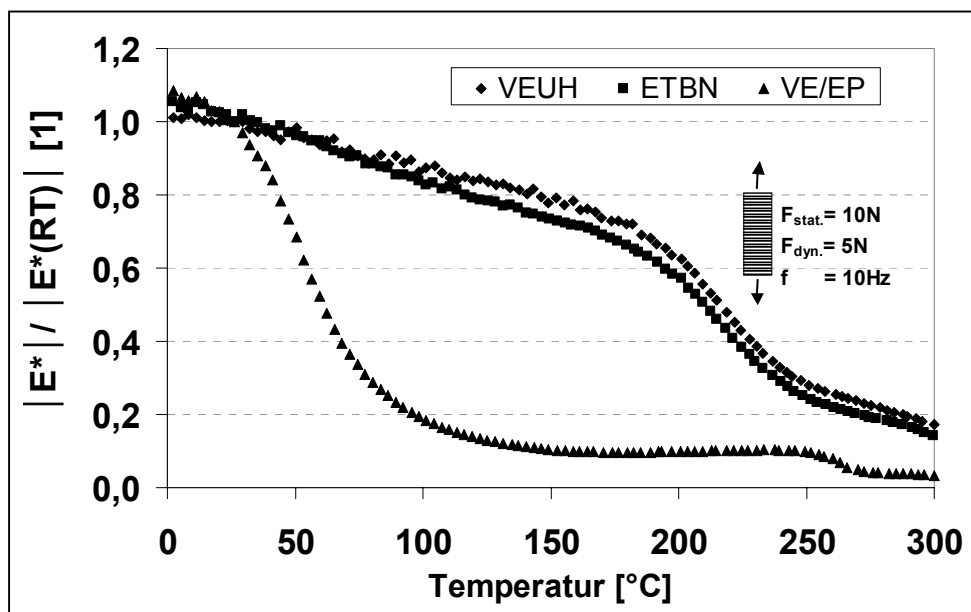


Bild 5.37: DMTA Spektrum von 90°- CF verstärkten Laminaten

Weiterhin steht hier der Vergleich der mechanischen Dämpfung und T_g von 90°- Zugproben mit den Reinmatrixproben im Vordergrund. Dadurch können Informationen gewonnen werden, inwiefern sich bei gleichem Faservolumengehalt die Anwesenheit der starren Fasern und die gebildete Grenzschicht auf das dynamische Verhalten des Materials auswirken. Bild 5.38 zeigt exemplarisch wie die in Tabelle 5.7 aufgezeigten Werte ermittelt wurden und zu interpretieren sind. Zum Einen wurden die $\tan \delta$ – Peakwerte ermittelt und ins Verhältnis zur reinen Matrix

gesetzt und zum Anderen die Glasübergangstemperaturen T_g und deren Abnahme zum reinen Harzsystem prozentual ermittelt.

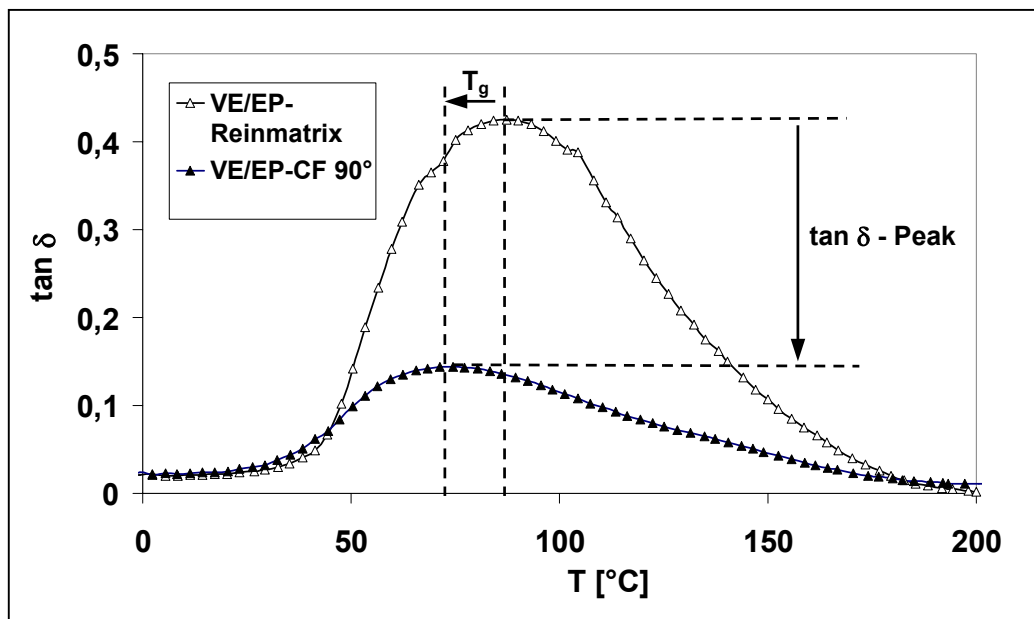


Bild 5.38: Ermittlung der prozentualen Abnahme von $\tan \delta$ – Peakwert und T_g

Tabelle 5.7: Unterschiede zwischen Reinmatrix und Laminat (RTM): $\tan\delta$ Peakwert und T_g

	$\tan \delta$-Peak		Abnahme [%]
	Reinmatrix	RTM	
VEUH	0,09	0,071	21,1
ETBN	0,132	0,077	41,7
VE/EP	0,425	0,144	66,1

	T_g		Abnahme [%]
	Reinmatrix	RTM	
VEUH	242,5	224,4	7,5
ETBN	236,6	224,6	5,1
VE/EP	87,3	71,4	18,2

Die Abnahme der mechanischen Dämpfung ist durch die Präsenz der in Bezug auf das Matrixsystem steiferen C-Faser begründet. Dabei müsste theoretisch die prozentuale Abnahme bei gleichem Faservolumengehalt und Faseranordnung unabhängig vom Matrixsystem immer gleich sein. Dies ist jedoch, wie in Tabelle 5.7

zu erkennen ist, nicht der Fall. Das Einwirken chemischer oder physikalischer Nebeneffekte, die wiederum nur in der Grenzschicht zwischen Faser und Matrix durch die Schlichte hervorgerufen werden können, führt zu unterschiedlich hohen Abnahmen. Der $\tan\delta$ Peak ist ein Maß für die Kettenbeweglichkeit im Polymer. Beim ohnehin steifen VEUH ist eine verhältnismäßig geringe Abnahme durch den hohen Vernetzungsgrad und die hohe Netzwerkichte zu erklären, wobei durch Zugabe von ETBN im Gegensatz zur duktileren Reinmatrix eine größere Abnahme durch Präsenz der CF erfolgt. Die deutlichste Abnahme ist wie erwartet beim VE/EP zu erkennen, da durch die gebildete „steifere Grenzphase“, die Beweglichkeit der Moleküle im Gegensatz zur Reinmatrix lokal gebremst wird.

Als Zweites wird nun die Abnahme der T_g betrachtet (Versetzung des Peakwertes nach links). Durch Zugabe der C-Fasern (oder aber auch anderer Füllstoffe wie etwa Partikel) sind allgemein Variationen der T_g zwischen 5-10% als normal einzustufen und durch chemische Wechselwirkungen zu erklären. Vergewegenwärtigt man sich die Unterschiede, die in der T_g von VE/EP auftreten, so sind diese bei derartiger Höhe (18,2%) nur auf starke chemische Veränderungen im Harz zurückzuführen. Dieser Effekt ist auf den in 5.4.2 erklärten Mechanismus zurückzuführen. Das Amin, das bevorzugt mit dem Bisphenol-A EP der Schlichte reagiert, fehlt außerdem in der Stöchiometrie des IPN's. Weiterhin sind der hohe Wert und die damit zusammenhängenden chemischen Veränderungen ein Indiz für die Ausbildung einer relativ „dicken“ Grenzschicht.

5.7 Bruchmechanik

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde die Energiefreisetzungsrate G_{Ic} unter Mode I Belastung und G_{IIc} unter Mode II Belastung an nassgewickelten Laminaten bestimmt. Compston [149] stellte fest, dass der Faservolumengehalt keinen großen Einfluss auf Mode I Ergebnisse an GF/VE hat. Es sei an dieser Stelle trotzdem nochmals erwähnt, dass der Faservolumengehalt des VE/EP-Laminats bei 63% im Gegensatz zu 51% bei VEUH und ETBN lag.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Bild 5.39a zusammengefasst. Die Zugabe von ETBN hat keine großen Auswirkungen auf G_{Ic} , jedoch konnte bei ETBN im Kraft-

Verformungsdiagramm ein extremer Haft-Gleit-Effekt festgestellt werden. Dieses Verhalten kann durch Mikrorisse (z.B. durch Lufteinschlüsse) erklärt werden, die etwas vom Hauptriss entfernt an lokalen Schwachstellen eine eigene Rissfront ausbilden. Lufteinschlüsse neigen dazu, beim Härten an der Faser/Matrix-Grenzfläche zusammenzulaufen [150] und so eine vordefinierte Fehlstelle bei Belastung der Probe zu bilden. Des Weiteren verhindert die hohe Viskosität und die schlechte Benetzbarkeit des VEUH und ETBN Harzes während des Wickelprozesses eine homogene Imprägnierung und führt somit auch zu Matrixnestern oder lokalen faserreichen Gebieten. Dennoch wurde eine mehr oder weniger stabile Rissausbreitung für alle Materialien beobachtet, wie es in Bild 5.39b dargestellt wird.

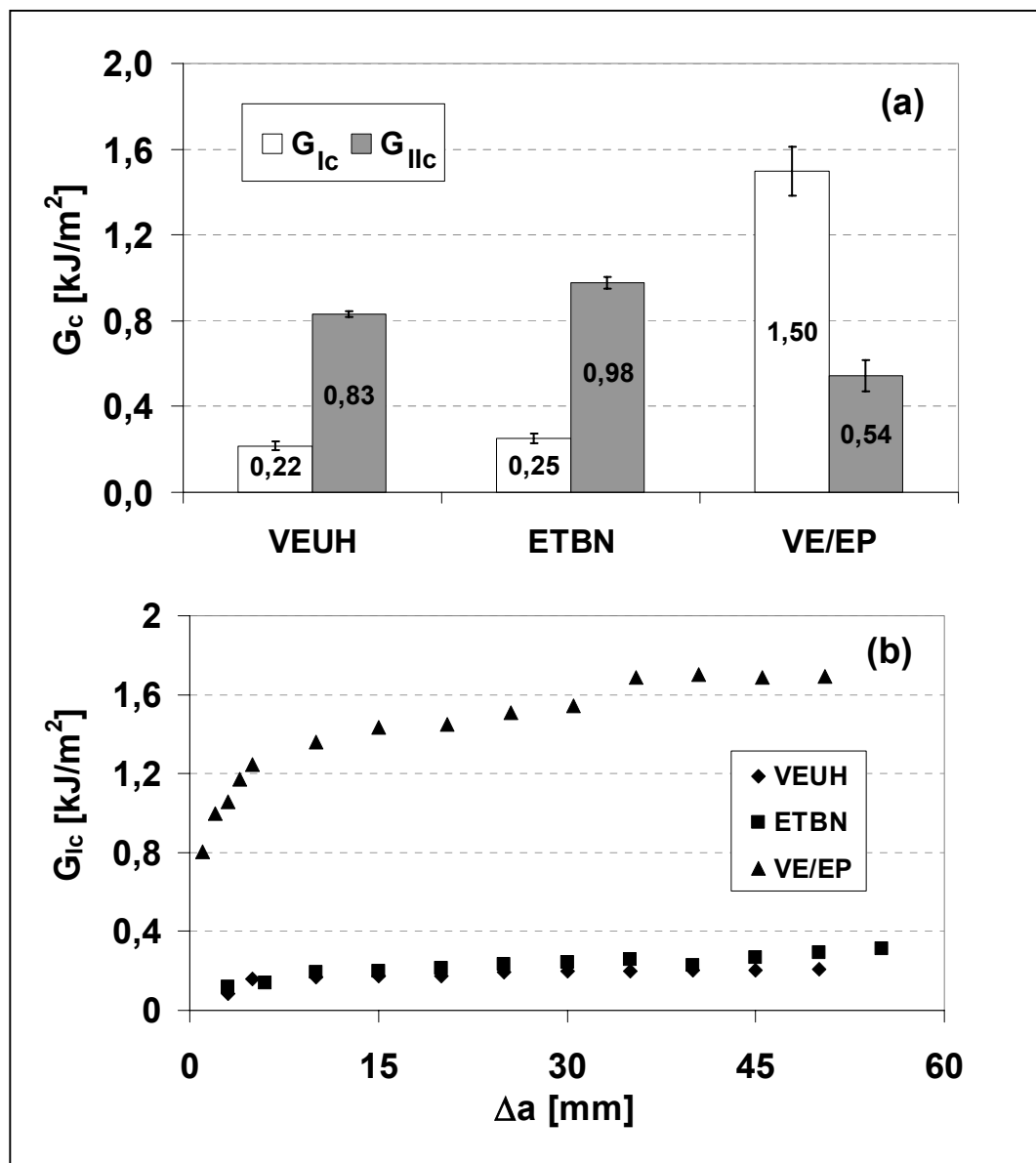


Bild 5.39: Interlaminare Bruchzähigkeiten (a) und Risswachstumskurve (b)

Trotz Korrektur wegen großer Rissöffnungen wurde bei VE/EP ein erstaunlich hoher G_{IC} Wert von 1,5 kJ/m² gemessen. Die Bildung von „Faserbrücken“ bei den Mode I Versuchen war sehr gering. Bild 5.41 zeigt die Bruchflächen nach kompletter Öffnung der Proben und es wird deutlich, dass sowohl der Grad der plastischen Verformung der Matrix als auch die Faser/Matrix-Haftung die erzielten Werte bestätigen. Der Riss wächst hierbei immer entlang des Weges des geringsten Widerstandes.

Die Zugabe von Flüssigkautschuk in CF-verstärkten Epoxidsystemen wird ausführlich in [151] behandelt, wo eine in-situ Beobachtung des Schadensbereiches um die Risspitze stattfand. Anscheinend kontrolliert der Grad der Matrixduktilität die Abstumpfung der Risspitze; nicht-lineare Verformungen erzwingen so eine neue Spannungsverteilung, welche für die Resistenz gegen Rissöffnung verantwortlich ist. Diese Effekte scheinen nicht auf das hier verwendete VEUH System übertragbar zu sein. VEUH zeigt eine sehr schlechte Faser/Matrix-Haftung und, ähnlich wie bei der Reinmatrix, ist der Versagensmechanismus durch die Scherdeformation der Matrix geprägt, wobei die Zugabe von ETBN eine zusätzlich Energieabsorption durch die Kavitation der Partikel mit sich führt. Die Rissausbreitung findet fast ausschließlich in der Matrix statt. In [152] wird berichtet, dass die Zugabe von 15 Gew.% carboxyl-terminiertem Flüssigkautschuk zu einem Bisphenol-A Epoxidharz eine Verbesserung bei G_{IC} (bis zu 200%) und G_{IIC} (bis zu 50%) hervorruft. Solch erhebliche Effekte konnten unter Verwendung von VEUH und ETBN nicht bestätigt werden. Die Zugabe von ETBN als Zähigkeitsmodifikator zeigt bei den faserverstärkten Systemen keine so große Wirkung wie bei den Reinmatrixsystemen. Im Gegensatz hierzu verhält sich VE/EP. Hier ist gut zu erkennen, dass der Weg der Risspitze von einer Grenzfläche zur anderen läuft, kombiniert mit einer hohen plastischen Verformung der Matrix. Es ist sogar denkbar, dass aufgrund dieser ausgezeichneten Adhäsion zwischen CF und VE/EP zusätzlich Energie durch etwa ein „Abschälen“ absorbiert werden kann. Die gute Faser/Matrix-Haftung korreliert also zu den Kennwerten der makromechanischen Proben aus Kapitel 2.3.2, die ja in einem anderen Verarbeitungsverfahren hergestellt wurden. Im Vergleich zur Zähigkeit der Reinmatrix G_C wird beim spröden VEUH eine höhere G_{IC} des Verbundes gemessen,

wobei bei den beiden zähmodifizierten ETBN und VE/EP G_C der Reinmatrix etwas größere Werte als G_{IC} der Laminat liefert (siehe Bild 5.40).

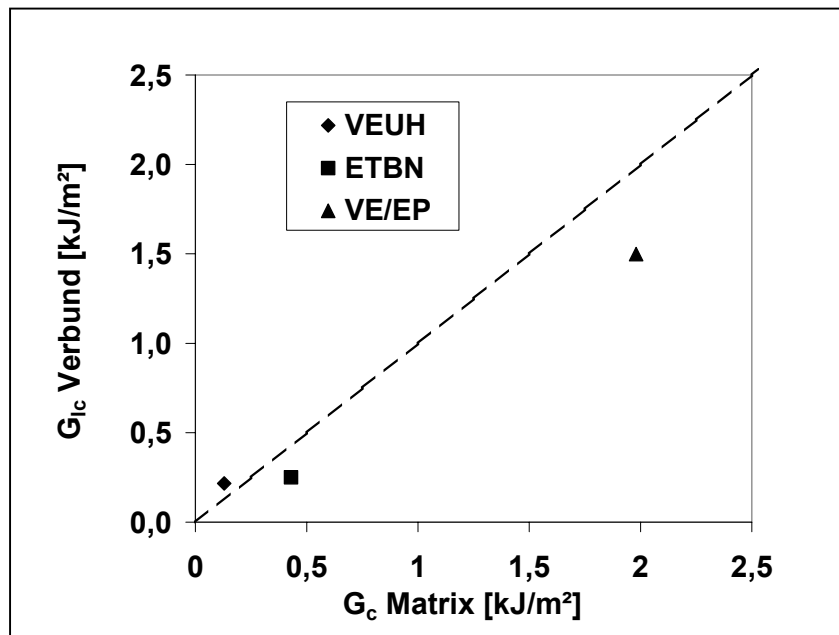


Bild 5.40: Zusammenhang zwischen Bruchzähigkeiten von Reinmatrix und Verbund

Vergleicht man die G_{IC} Werte mit den G_{IIc} Werten für die Materialien VEUH und ETBN, so stellt man fest, dass letztere deutlich höher sind. Eine weit verbreitete und akzeptierte Begründung dieser Tatsache ist die Bildung von sogenannten „Hackles“ (Scherlippen) und „Scallops“ (Schermulden). Die in-situ Beobachtung eines Mode II Versagensmechanismus in CFK zeigte, dass das Wachstum von Mikrorissen vor der Risspitze für die Bildung dieser Hackles verantwortlich ist [153]. Dieses Versagen ist der Hauptenergieabsorptionsfaktor und die Matrix ist deutlich „gewundener“ als unter Mode I Belastung. Dies kommt häufig durch höhere plastische Verformung der Matrix zum Ausdruck, was auch in Bild 5.41 zu erkennen ist. Beim ETBN System sind muldenförmige Kavitäten durch abgeschernte Matrixstücke zu erkennen, welche die leichte Erhöhung von G_{IIc} gegenüber VEUH durch zusätzliche Reibungseffekte oder mechanisches Verankern erklären können. Das VE/EP Material scheint generell weniger resistent gegen die Mode II Rissöffnung zu sein. Ähnliches wurde auch von Compston u.a. [154] bei Glasfaser/VE entdeckt, nämlich dass eine Zähigkeitserhöhung der Matrix keine maßgebliche Erhöhung von G_{IIc} der Laminat mit sich führte. Auch ist in [155,156] nachzulesen, dass sich grundsätzlich die Matrixzähigkeit weniger unter Mode II als bei Mode I Belastung auswirkt. Die

drastische Verringerung von 1,5 auf 0,54 kJ/m² bei VE/EP ist jedoch ein Ausnahmefall, der nur durch die sehr gute Faser/Matrix-Haftung und deren großen Einfluss unter Mode I Belastung begründet werden kann. Zusätzlich neigt VE/EP auch schneller zur Scherdeformation, was aufgrund der geringen Eigenfestigkeit von VE/EP im Vergleich zu VEUH und ETBN weniger Resistenz gegen Mode II Belastung aufbringen kann. Gleiches Verhalten spiegelt sich auch in den makromechanischen Kennwerten Zugscherung und [+45/-45]-Biegung, in denen partielles Mode II Versagen enthalten ist, wider.

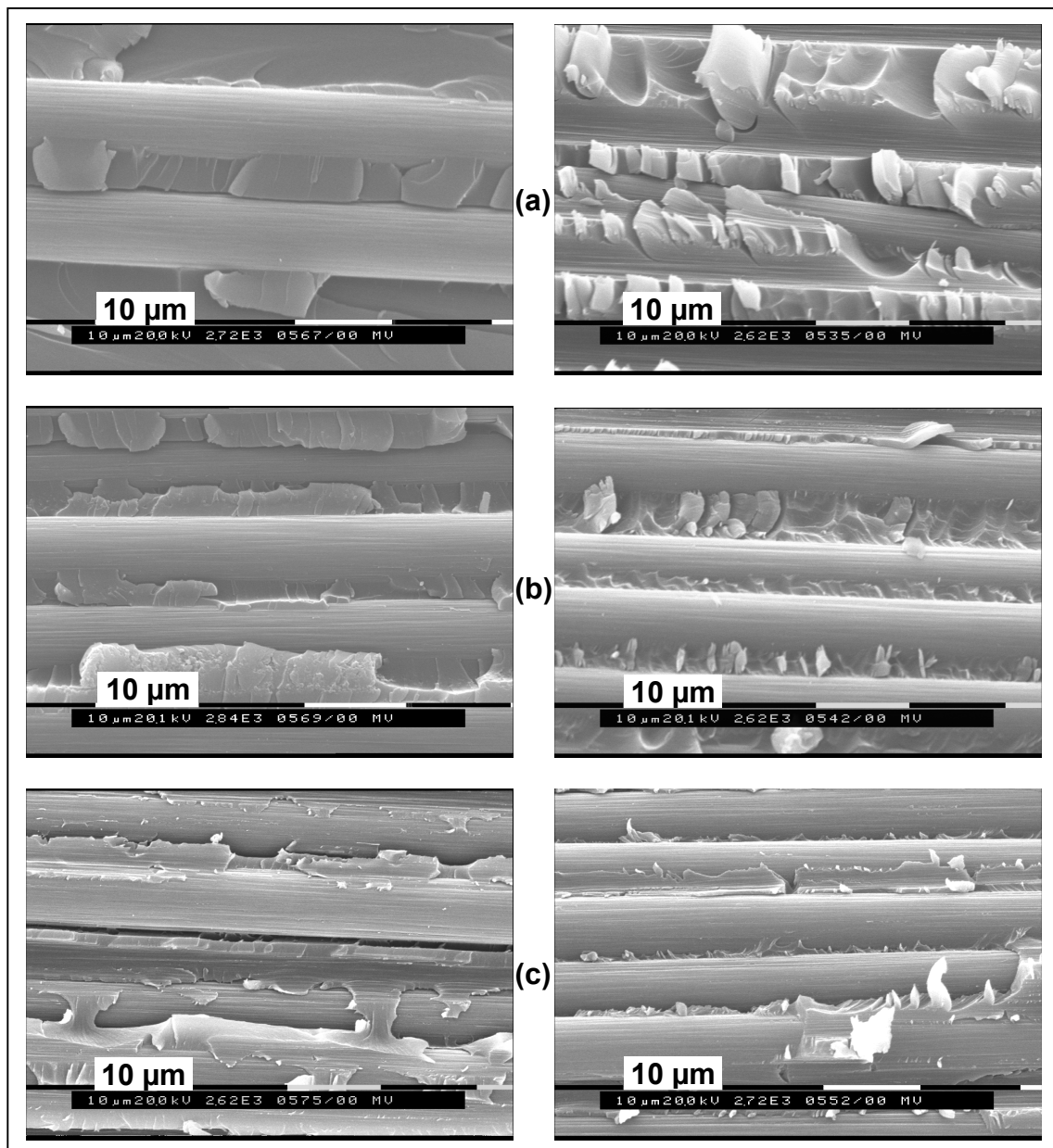


Bild 5.41: REM-Aufnahmen an Bruchflächen nach Mode I (links) und Mode II (rechts) Versagen. (a) VEUH; (b) ETBN; (c) VE/EP

5.8 Einfluss von Feuchte

Zur Bestimmung des Feuchtigkeitsaufnahmeverhaltens wurden Reinmatrixprobekörper und Proben aus den gewickelten Verbunden in VE-Wasser bei Raumtemperatur ausgelagert und nach Erreichen des Sättigungswerts im Ofen ebenfalls bei Raumtemperatur zurückgetrocknet. Die gemessenen Werte und die nach Formel (9) errechneten Diffusionskoeffizienten können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden. Die in diesem Kapitel verwendeten Prozentangaben beziehen sich immer auf das Gewicht (% = Gew.%).

Tabelle 5.8: Ergebnisse nach Wasserauslagerung und Rücktrocknung von Reinmatrix und Verbund (Raumtemperatur)

	Reinmatrix		
Material	Sättigung	Rücktrocknung	D
	[%]	[%]	[mm ² /s]
VEUH	1,61	0,02	$1,78 \times 10^{-6}$
ETBN	1,27	0,01	$2,36 \times 10^{-6}$
VE/EP	6,6	1	$0,22 \times 10^{-6}$

	Verbund		
Material	Sättigung	Rücktrocknung	D
	[%]	[%]	[mm ² /s]
VEUH	0,8	0,06	$1,82 \times 10^{-6}$
ETBN	1	0,05	$1,52 \times 10^{-6}$
VE/EP	2,25	Noch nicht	$0,08 \times 10^{-6}$

Betrachtet man zunächst nur die Werte der reinen Harze, so fällt auf, dass VE/EP einen deutlich höheren Sättigungswert als die beiden anderen Harze erreicht. Dies geschieht allerdings um ein vielfaches langsamer, was auch den niedrigeren Diffusionskoeffizienten erklärt. Einen ersten Hinweis darauf, dass sich Wassermoleküle in irgendeiner Art beim Durchdringen des Netzwerks im Polymer VE/EP angelagert haben, erhält man durch die Rücktrocknung. Hier wurde ein „Wasserrest“ in Höhe von einem Prozent im Gegensatz zur völligen Rücktrocknung bei VEUH und ETBN festgestellt. Die Wassermoleküle können chemische oder physikalische Bindungen mit den Polymermolekülen eingehen, die anscheinend irreversibel sind. Somit ist eine wesentliche Bedingung der Gültigkeit des Fick'schen

Gesetzes nicht erfüllt. Es dürfen hierbei nämlich keine chemischen Reaktionen während des Diffusionsvorganges ablaufen. Weiterhin muss es sich bei dem Werkstoff um ein physikalisch homogenes Kontinuum handeln. Die zweite Anforderung ist in guter Näherung erfüllt, wenn man von Werkstofffehlern (Poren, Risse) absieht. Bild 5.42 stellt exemplarisch die experimentell ermittelten Werte und die nach Fick errechnete Kurve von VEUH und VE/EP dar. Bei den Reinmatrixsystemen ist eine Übereinstimmung dieser nur bei VEUH und ETBN (nicht abgebildet) zu erkennen. Bei VE/EP stimmt die Fick'sche Annäherung nicht mit dem Experiment überein, was die Annahme von chemisch ablaufenden Reaktionen bestätigt. Die Zugabe von ETBN bewirkt eine Reduzierung der absoluten Sättigung, die im Vergleich zu VEUH etwas schneller erreicht wird. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der Kautschuk im Vergleich zu VEUH geringere Mengen an Wasser aufnimmt.

Betrachtet man nun die Werte der Verbunde, ist der Unterschied von VE/EP-CF im Vergleich zu den anderen Verbunden immer noch existent, jedoch in der Sättigung nicht mehr so hoch. Dafür verringert sich D nochmals mehr als um die Hälfte. Auch hier konnten nach Trocknung kaum Rückstände von Wasser in VEUH und ETBN festgestellt werden, wobei dies bei VE/EP in geringerem Maße als bei der Reinmatrix zu erwarten ist. Die schnellere Diffusion bei VEUH und ETBN kann zusätzlich durch Mikrorisse, Poren, aber auch durch schlechte Grenzflächenhaftung erklärt werden. Hierbei kann das Wasser in Kapillaren um die Fasern herum (schlechte Haftung) den Werkstoff schneller durchdringen.

Viele Untersuchungen haben gezeigt, dass Kohlenstofffasern keine Feuchtigkeit aufnehmen. Da der Fasergewichtsanteil der Proben bekannt ist, kann der wahre Anteil der Wasseraufnahme der Reinmatrix im Verbund bestimmt werden. Er errechnet sich zu 1,76% für VEUH, 2,00% für ETBN und 7,76% für VE/EP. Vergleicht man diese Werte mit den am reinen Harz ermittelten Werten, kann dies folgendermaßen interpretiert werden: Der geringe Unterschied bei VEUH lässt auf wenig Veränderung des Matrixsystems, insbesondere in der Grenzschicht schließen. Der erhebliche Unterschied bei ETBN ist jedoch nicht nur auf Grenzschichteffekte zwischen CF und Matrix beschränkt, sondern muss vielmehr auch auf den in der kontinuierlichen Phase des Harzes verbleibenden Kautschuk zurückgeführt werden,

der während der Härtung keine Phasentrennung eingegangen ist. Dadurch plasitifiziert er die Matrix und erhöht so das Leerstellenvolumen [157]. Auch bei VE/EP stellt sich eine leicht höhere Sättigung der Matrix im Verbund im Vergleich zu dem an der Reinmatrixprobe ermittelten Wert ein. Dies kann hier ausschließlich auf Interaktionen der Faserschichte mit dem Harzsystem zurückzuführen sein. Im Gegensatz zur Reinmatrix kann beim faserverstärkten VE/EP die um die CF gebildete Bis-A-Epoxyd Schicht zusätzlich Wasser absorbieren.

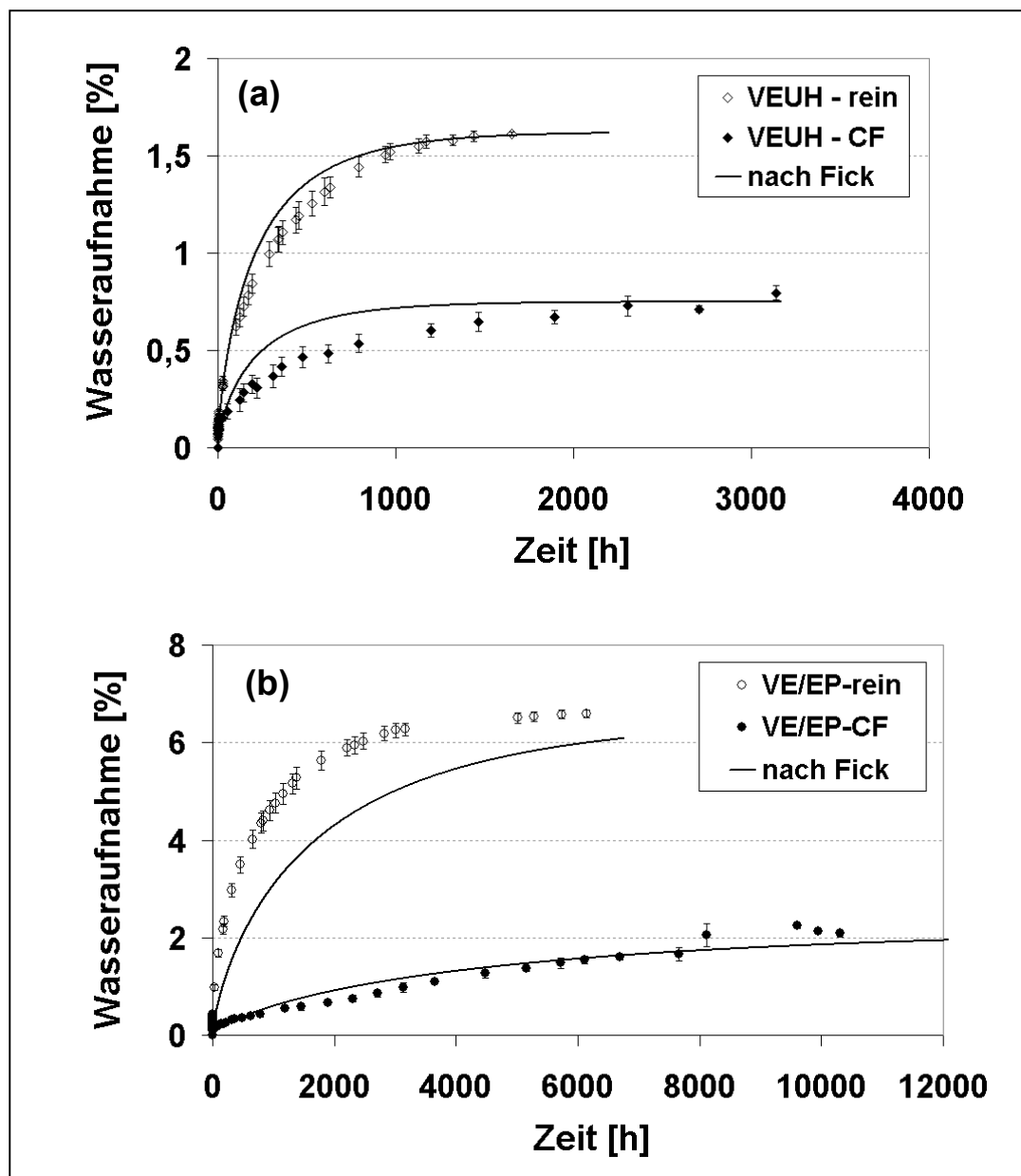


Bild 5.42: Feuchtigkeitsaufnahmeverhalten von (a) VEUH und (b) VE/EP

Ein weiteres Indiz dafür, dass durch die Zugabe von CF, bzw. der Faserschichte, das VE/EP Harz modifiziert wurde, ist die Tatsache, dass das Feuchtaufnahmeverhalten nun der Annäherung nach Fick gehorcht. Dies ist allerdings mehr ein Zufall, denn Gillespie u.a. [158] zeigten, dass die Fick'sche Diffusion in Bis-A Epoxidharzen in hohem Maße von der Stöchiometrie und dem Amingehalt abhängt. Die etwas abweichende Kurve bei VEUH hingegen, kann durch Poren, Mikrorisse in der Matrix durch Eigenspannungen und die schlechte Faser/Matrix-Haftung erklärt werden. Im Anfangsbereich, in dem der Diffusionskoeffizient ermittelt wird, findet durch oben genannte Effekte eine etwas schnellere Diffusion statt. Dadurch wird nach Fick der Sättigungswert schneller erreicht und die Kurve verläuft anfangs steiler als bei den experimentell ermittelten Werten.

5.9 Korrelationen

Um die Aussagekraft der Ergebnisse verschiedener Testmethoden besser einordnen zu können, ist es oftmals hilfreich, die Sensibilität der Kennwerte in Bezug auf ein Referenzsystem darzustellen. Weiterhin gilt es, Korrelationsmöglichkeiten zwischen den ermittelten Kennwerten aufzuzeigen.

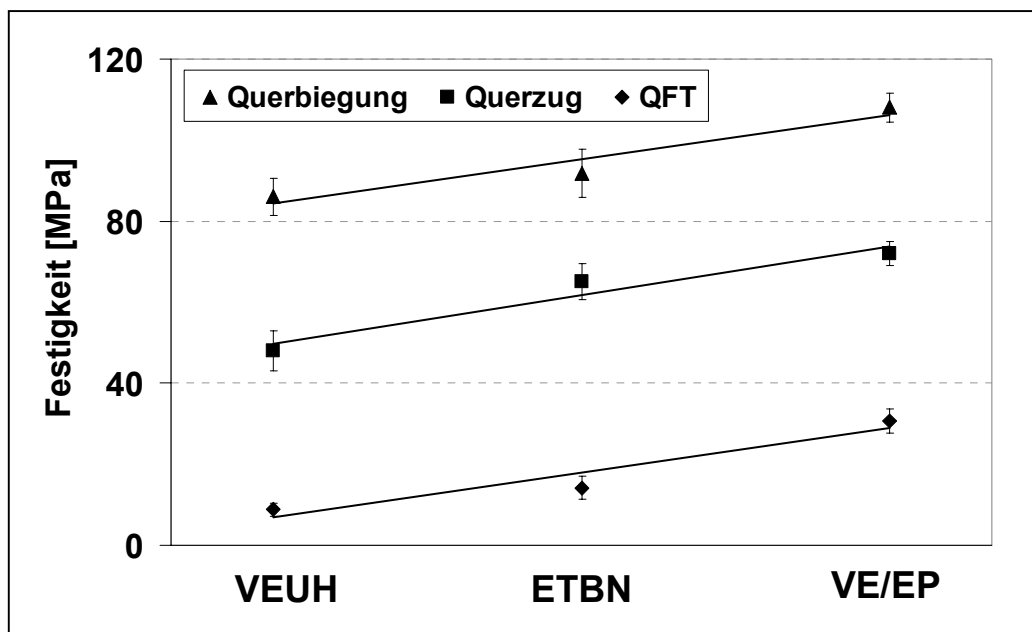


Bild 5.43: Korrelationen zwischen verschiedenen Festigkeitswerten

Besonderes Augenmerk galt in dieser Arbeit den Kennwerten aus Beanspruchungsarten quer zur Faserachse. In Bild 5.43 sind die ermittelten Festigkeitswerte von Querbiege-, Querkzug- und Querkzugfaserbündeltest aufgetragen. Es ist bei allen drei Kennwerten ein linearer Anstieg mit mehr oder weniger gleicher Steigung mit zunehmender Grenzschichtqualität und Matrixzähigkeit zu erkennen. Dies bestätigt, dass der QFT gut mit makromechanischen Kennwerten korreliert und gleiche Tendenzen im direkten Vergleich verschiedener Werkstoffsysteme liefert.

Bezieht man die ermittelten absoluten Kennwerte nun auf die an VEUH gemessenen Werte als Referenz, erhält man den in Bild 5.44 als Sensibilität bezeichneten Parameter. Er spiegelt wider, wie gut oder wie schlecht grenzschichtspezifische Effekte in den jeweiligen Testmethoden aufgelöst werden. Es ist gut zu erkennen, dass der QFT sowohl auf Änderungen von festigkeitsrelevanten als auch zähigkeitsrelevanten Kennwerten reagiert. Die Querbiegung scheint am wenigsten empfindlich, wobei bei G_{IC} hingegen ein Sonderfall (VE/EP) vorliegt, der so auch noch nicht in der Literatur anzutreffen war. Der Broutman-Faserbündeltest wird hier bewusst nicht berücksichtigt, da es sich weder um einen reinen Festigkeitswert, noch um einen reinen Zähigkeitswert handelt.

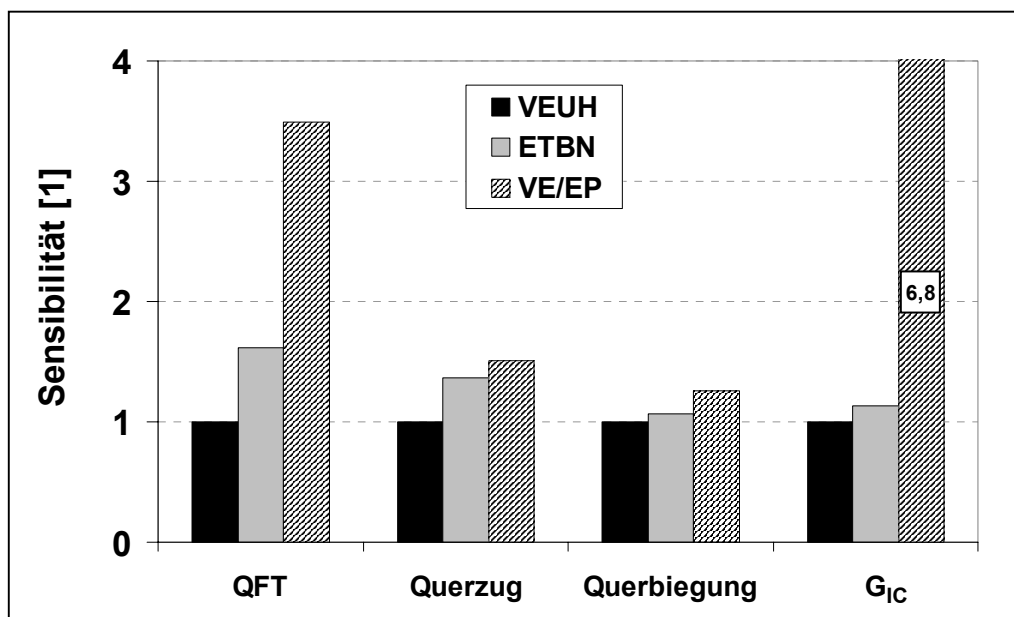


Bild 5.44: Empfindlichkeit verschiedener Testmethoden auf Änderung des Materialsystems und der Grenzschicht (Normalkräfte)

Etwas schwieriger gestaltet sich der Vergleich von Kennwerten, die unter Scher- bzw. Schubbelastung ermittelt worden sind. Die IFSS zeigt ebenfalls eine deutliche Empfindlichkeit gegenüber der Änderung des Materialsystems, bzw. der Faser/Matrix-Grenzschicht. Es können jedoch keine eindeutigen Korrelationen zur Makromechanik aufgezeigt werden. G_{IIc} und τ_{12} weisen ähnliche Tendenzen auf, allerdings sinkt der Kennwert bei VE/EP im Gegensatz zur IFSS unter den Wert der Referenz. Dies wird auf die geringere Schubfestigkeit/-steifigkeit der Matrix zurückgeführt, die sich auch in G_{12} und τ_{Lauke} bei den CF-verstärkten Systemen widerspiegelt. Dieser Effekt tritt jedoch bei der IFSS nicht zum Vorschein. Merkwürdig erscheint die leicht abfallende ILSS, bei der aufgrund ähnlicher Belastungsart (Mode II) identische Tendenzen wie bei G_{IIc} zu erwarten sind. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte das beim Kurzbalgenbiegeversuch deutlich geringere Stützweiten-zu-Dicke Verhältnis sein, welches enormen Einfluss auf die Verteilung wirkender Biege-, Druck- und Scherspannungen hat.

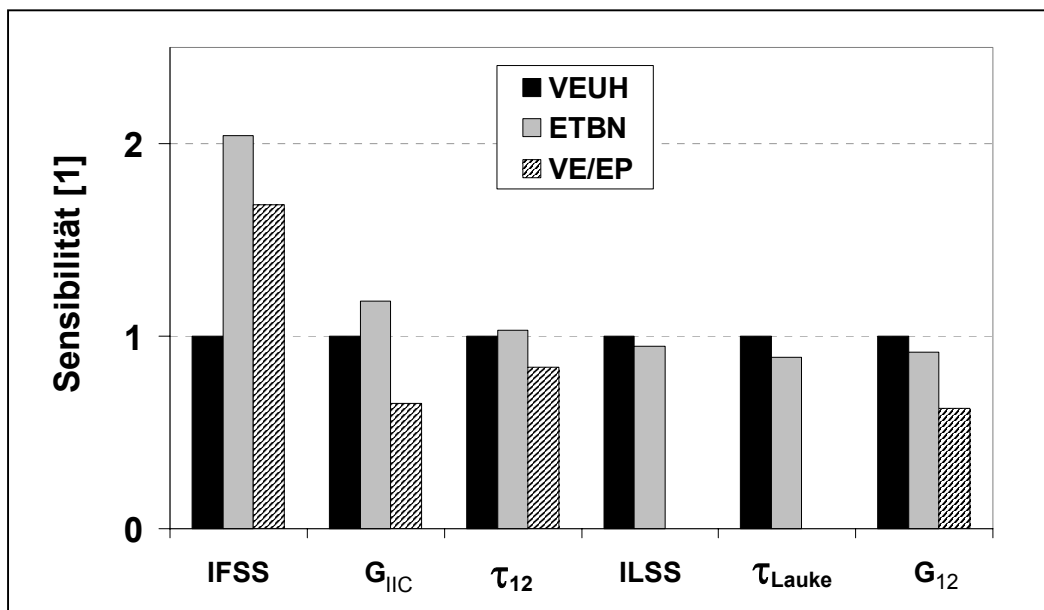


Bild 5.45: Empfindlichkeit verschiedener Testmethoden auf Änderung des Materialsystems und der Grenzschicht (Scherkräfte)

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass bei wirkenden Normalkräften eher Korrelationen entdeckt wurden als bei wirkenden Scherkräften. Des Weiteren treten

unter Normalbelastung höhere Sensibilitäten und eindeutigeren Tendenzen zum Vorschein. Zum vollständigen Verständnis müssen jedoch beide Belastungsarten näher betrachtet werden. Es reicht hierbei nicht aus, sich nur auf einen einzigen Test zu verlassen.

Wie aus der vorliegenden Arbeit hervorgeht, spielen viele Randeffekte im Hinblick auf die Bildung der Faser/Matrix-Grenzschicht eine wichtige Rolle. Direkte Korrelationen von Mikro- zur Makromechanik konnten nicht aufgestellt werden. Neben der Frage nach der Homogenität der aufgetragenen Faserschicht und den auftretenden Spannungssingularitäten beim Tropfenabscherversuch erhöht sich hierbei durch die Verwendung spröder Harzsysteme und steifer C-Fasern die Wahrscheinlichkeit, dass „unsaubere“ Grenzflächenscherfestigkeiten gemessen wurden.

6 Bewertung der Ergebnisse

Die im gesamten Kapitel 5 aufgezeigten und diskutierten Ergebnisse ermöglichen eine Klassifizierung der in dieser Arbeit verwendeten neuen Materialien bzw. lassen eine Abgrenzung zu bereits existierenden Faser-Kunststoff-Verbunden zu. Dabei wird bei den neuartigen kontinuierlich kohlenstofffaserverstärkten Harzsystemen individuell auf die Materialcharakterisierung und die Aussagekraft der Ergebnisse eingegangen. So traten beispielsweise Probleme bei der Verwendung klassischer Charakterisierungsmethoden wie dem Faserfragmentierungsversuch oder der Bestimmung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit auf. Im ersten Fall war das VEUH zu spröde und im zweiten Fall das VE/EP zu duktil, um vernünftige Ergebnisse produzieren zu können. In Anbetracht dieser Problematik wurden neue Ansätze entwickelt, um den Einfluss der Faser/Matrix-Grenzschicht auf das Eigenschaftsprofil dieser Werkstoffe zu erfassen.

In einem Technischen Bericht (2002) der „International Union of Pure and Applied Chemistry“ (IUPAC) wird vertieft auf „zukünftige Anforderungen an Charakterisierungsmethoden von kontinuierlich faserverstärkten FKV“ eingegangen [159]. Hierin nehmen insbesondere die Diskussion über die Rolle der Grenzfläche/-schicht bzw. die zur Quantifizierung angewendeten Testmethoden eine zentrale Rolle ein. So ist der Zusammenhang zwischen Chemie, Herstellungsbedingungen, Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften der Grenzschicht bislang noch nicht völlig verstanden und bedarf weiterer extensiver Studien. Diese Aussage ist nicht zuletzt auf die enorme Anzahl neu entwickelter und modifizierter Harzsysteme und die damit verbundenen, veränderten Grenzschichteffekte bei Zugabe von Verstärkungsfasern zurückzuführen. Weiterhin wird die Faser meistens vom Hersteller vorbehandelt und auf eine bestimmte Faser/Matrix-Kombination hin optimiert, was nicht automatisch auf alle anderen gleichartigen, dennoch in der Rezeptur variierenden, Matrixsysteme übertragbar ist. Genau an diesem Punkt setzt diese Arbeit an und es wird herausgearbeitet, wie unterschiedlich das jeweilige Harzsystem auf die Präsenz der Faserschichte reagieren kann. Die Auswirkung auf mechanische aber auch auf physikalische Eigenschaften ist immens. Neben der Kritisierung der Einzelfasertests wird in [159] ebenfalls angesprochen, dass der

Querzug-Haftfestigkeit viel zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt wird, obwohl im späteren Bauteil oftmals das Faser/Matrix-Ablösen den Fehler initiieren kann. Demnach sollte diesem Punkt vielmehr Beachtung gewidmet werden. Auch dies ist in der vorliegenden Arbeit geschehen. Es hat sich herausgestellt, dass der Querzugfaserbündeltest, bzw. die damit ermittelte Haftfestigkeit, die Änderungen in der Faser/Matrix-Grenzschicht am deutlichsten auflöst. Ein weiterer Punkt, auf den die Kommission (W. Alstadt, R.S. Bailey, C.B. Bucknall, A. Cervenka, A. Galeski, L. Glas, B. Gunesin, D.R. Moore, B. Pukansky, J.G. Williams) in [159] aufmerksam macht, ist die Entstehung und der Einfluss von Eigenspannungen. In diesem Zusammenhang zeigt das VEUH System deutliche Schwäche. Die Auswertung der mit Hilfe der Finiten Elemente Methode erzielten Ergebnisse hat aufgezeigt, wie enorm die Aushärtetemperatur, bzw. die anschließende Abkühlung die mechanischen Eigenschaften beeinflussen kann. Dies ist besonders für Materialentwickler zur Entwicklung von thermisch stabilen Harzsystemen wichtig und hilfreich, und es motiviert dazu, auf eine möglichst „schonende“ Aushärtekinetik zu achten. Das Entstehen von Eigenspannungen sollte generell vermieden werden, da nur so das Potenzial des Werkstoffes maximal ausgeschöpft werden kann.

Die Vorgehensweise und die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit stehen im Einklang mit den Meinungen und Forderungen verschiedener Autoren der aktuellen internationalen Literatur. Auch auf fachspezifischen Konferenzen wird immer mehr davor gewarnt, sich auf Einzelfasertests zu verlassen, da diese nur bedingt Informationen zum Gesamtverständnis des Verhaltens eines Laminates liefern. Dies war u.a. Themenschwerpunkt einer Befragung von Baillie [160]. Sie hat Interviews mit Forschern aus acht verschiedenen Ländern geführt, und auf ihre Bitte nach Vorschlägen und Wünschen für die Zukunft, erhielt sie folgende Antworten: „(1) Verbesserte Testmethoden; (2) Tests, die auf chemische Veränderungen reagieren; (3) Bessere Datenreduktionsmethoden; (4) Bessere Modelle etc.“ T. Peijs gab seinem Vortrag sogar den Titel „Auf der Suche nach der optimalen Grenzfläche in FKV oder dem Sinn des Lebens und der Suche nach dem Heiligen Gral“. Dieses Beispiel soll an dieser Stelle noch einmal verdeutlichen, wie kompliziert sich diese Thematik immer wieder bei der Verwendung neuer Materialkombinationen gestaltet. Bisher gewonnenes Fachwissen auf dem Gebiet der Faser/Matrix-Grenzschicht ist

nicht immer auf neue Materialkombinationen übertragbar. Dies wurde insbesondere bei den in dieser Arbeit untersuchten neuartigen Harzsystemen deutlich.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden drei neuartige, kontinuierlich kohlenstofffaserverstärkte Harzsysteme insbesondere vor dem Hintergrund des Einflusses der Faser/Matrix-Grenzschicht auf das Eigenschaftsprofil untersucht. Es handelte sich hierbei um ein Vinylester Urethan Hybridharz (VEUH) als Basissystem, modifiziert mit Flüssigkautschuk (ETBN), sowie ein Harz mit interpenetrierender Netzwerkstruktur aus Vinylester und Epoxid (VE/EP).

Nach Auswahl einer geeigneten Kohlenstofffaser und der umfassenden mechanischen, thermischen und morphologischen Charakterisierung der Reinmatrixsysteme wurden Lamine mit verschiedenen Lagenaufbauten im Harzinjektionsverfahren und im Nasswickelverfahren hergestellt. Beginnend mit mikromechanischen Versuchsreihen wurden erstmals deutliche Unterschiede im Adhäsionsverhalten zwischen der ausgewählten Kohlenstofffaser (CF) und den verschiedenen Matrices deutlich. Die im Matrixtropfenabscherversuch ermittelten Werte der Grenzflächenscherfestigkeit leiden unter einer relativ hohen Standardabweichung, zeigen jedoch die Tendenz hin zu höheren IFSS-Werten bei ETBN und VE/EP auf. Die statische Kontaktwinkelmessung von ausgehärteten Matrixtropfen auf Einzelfasern und die anschließende Betrachtung der Ergebnisse führen zu dem Ergebnis einer hervorragenden Haftfestigkeit bei VE/EP. Zwischen VEUH und ETBN können keine Unterschiede festgestellt werden. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass es sich hierbei um eine neue Vorgehensweise und vor allem neuartige Interpretation der Versuchsergebnisse handelt, und es bedarf zum Gesamtverständnis noch weiterer Untersuchungen.

Die Durchführung von Faserbündeltests und die Evaluierung der Aussagekraft der ermittelten Ergebnisse war eines der Hauptziele dieser Arbeit. Dahingehend wurden zwei Faserbündeltests unter Berücksichtigung der bislang veröffentlichten internationalen Literatur ausgewählt. Sowohl der Broutman-Faserbündeltest (BFT) als auch der Querkzugfaserbündeltest (QFT) konnten als neuartige Testmethoden erfolgreich durchgeführt werden. Die Ergebnisse aus beiden Tests lieferten mehr (QFT) oder weniger (BFT) ausgeprägte Tendenzen, die eine Verbesserung der Querkzug-Haftfestigkeit in folgender Reihenfolge aufwies: VEUH – ETBN – VE/EP.

Die fraktographische Analyse der Bruchflächen gab Aufschluss über die an der Grenzschicht wirkenden Versagensmechanismen. Bei VEUH konnte adhäsives Versagen der Grenzschicht festgestellt werden, das durch Zugabe von ETBN etwas gemildert wurde. Bei VE/EP hingegen wurde kohäsives Versagen der Matrix nahe der Grenzschicht detektiert. Unter Berücksichtigung möglicher chemischer Reaktionen beim Zusammentreffen von Faserschlichte und Matrixsystem, konnte aufgrund bekannter Reaktionskinetik der verschiedenen ablaufenden Reaktionen die Bildung des Grenzschichtgradienten nachvollzogen werden. Im Falle des VE/EP begünstigt die bevorzugte Reaktion von cycloaliphatischem Amin mit der auf Bisphenol-A basierenden Faserschlichte die Ausbildung eines aromatischen Epoxids direkt um die Faser mit stufenlosem Übergang zur interpenetrierenden Netzwerkstruktur des aliphatischen Epoxids mit Vinylester. Bei VEUH hingegen kann es zur Ausbildung sehr spröder Verbindungen wie beispielsweise Oxazolidon durch Interaktionen mit der Faserschlichte kommen. Des Weiteren wurde bei den Faserbündeltests insbesondere durch die versuchsbegleitenden lichtmikroskopischen Aufnahmen unter polarisiertem Licht ein enormer Einfluss von Eigenspannungen bei VEUH erfasst.

Eine Finite Elemente Modellierung des QFT (VEUH/CF) basierte auf der konsequenten Übertragung der Randbedingungen aus einem Makromodell hin zu einem Mikromodell, bei dem Faser und Matrix separate Materialeigenschaften zugewiesen wurden. Hierbei wurde die Abkühlung von 150°C auf Raumtemperatur und die anschließend aufgebrachte Kraft bis zum Versagen der Probe in die Analyse implementiert. Gute Übereinstimmungen der FE-Ergebnisse mit experimentell ermittelten Kennwerten, aufgezeichneter Spannungsverteilung und fraktographischen Merkmalen an Bruchflächen wurden erzielt. Das Modell gab Aufschluss über Ort und Höhe der wirkenden Spannungskomponenten. Ein wichtiges Ergebnis war, dass über 75% der relevanten Spannungskomponenten bereits bei der Abkühlung durch die induzierten thermischen Eigenspannungen entstehen. Dies legt die Vermutung nahe, dass Matrixrisse und Faser/Matrix-Ablösen bereits vor dem Aufbringen äußerer Kräfte auftreten können und somit das Potenzial des Verbundes nicht ausgeschöpft wird. Bei thermisch stabilen Systemen ist somit auf eine „schonende“ Aushärtung zu achten. Eine mögliche Weiterführung dieser Arbeit

könnte in der zusätzlichen Implementierung des Volumenschrumpfs und eingefügter Grenzschichtelemente bestehen, um noch exaktere Ergebnisse zu erzielen.

Im Anschluss daran wurden die Lamine einem umfassenden makromechanischen Prüfprogramm unterzogen. Die quasistatischen Querkzugfestigkeiten und die detektierten Versagensmechanismen korrelierten sehr gut mit den Ergebnissen aus dem QFT. Weiterhin zeichnete sich die thermische Stabilität der Reinmatrixsysteme auch in den Laminen, die unter erhöhter Temperaturen geprüft wurden, ab. Im Hinblick auf Kennwerte, die unter Scherbelastung ermittelt wurden, wie z.B. Schubfestigkeit und Schubmodul, tritt die Schwäche des VE/EP Systems zum Vorschein. Nicht genügend Resistenz gegen Scherdeformation ist vorhanden, was sich auch in den bruchmechanischen Kennwerten niederschlägt. Zwar liefert VE/EP im Gegensatz zu VEUH und ETBN eine hervorragende interlaminare Bruchzähigkeit unter Mode I Belastung, muss aber im Gegenzug unter Mode II den anderen Systemen den Vorrang lassen. Dies ist auf die außergewöhnlich gute Grenzschicht bei VE/EP und deren Resistenz unter Normalbeanspruchung zurückzuführen.

Eine neue Betrachtungsweise von ermittelten Kennwerten aus der dynamisch-mechanischen Thermoanalyse und die Ausbildung einer zweiten Phase stehen im Einklang mit der deutlichen Morphologieänderung in der Faser/Matrix-Grenzschicht des VE/EP Systems. Dramatische Einflüsse auf das Dämpfungsverhalten und erhebliche Verschiebungen der Glasübergangstemperatur befürworten den Einsatz dieser Methode zur Charakterisierung der Grenzschicht. Dennoch würde die Durchführung zusätzlicher Versuchsreihen mit gezielt eingestellten Grenzschichteigenschaften der Materialien (etwa durch Faservorbehandlung) in Form einer systematischen Studie für eine umfangreichere Ergebnisinterpretation hilfreich sein.

Zuletzt wird auch das Feuchtigkeitsaufnahmeverhalten dazu verwendet, mögliche Faser/Matrix-Grenzschichteffekte aufzuzeigen und zu erläutern. Dabei wird auf bereits existierendes Fachwissen zurückgegriffen und ein neuer Ansatz verfolgt. Dieser basiert auf dem Gedanken, Diffusionsvorgänge, Sättigungsgehalt der Reinmatrix im Verbund und Rücktrocknungswerte zwischen Reinmatrix und Verbund miteinander zu vergleichen. Es konnte somit aufgezeigt werden, dass das bei VEUH schnellere Diffundieren des Wassers durch das Material hindurch wahrscheinlich auf

imperfekte Grenzflächen zurückzuführen ist, d.h. Faser/Matrix-Ablösen ohne äußere Einwirkung bereits stattgefunden hat. Andererseits konnte bei VE/EP eine irreversible Bindung von Wassermolekülen durch Rücktrocknung und die Nichtanwendbarkeit des Fick'schen Gesetzes die Änderung in der Morphologie wiederum bestätigen.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Schlimbach, J.; Neitzel, M.: Der industrielle Einsatz von Faser-Kunststoff-Verbunden. In Neitzel, M.; Mitschang, P.: Handbuch Verbundwerkstoffe. München: Carl Hanser Verlag 2004, S. 4
- [2] Neitzel, M.; Breuer, U.: Die Verarbeitungstechnik der Faser-Kunststoff-Verbunde. München: Carl Hanser Verlag 1997
- [3] AVK-TV-Pressegespräch, Baden-Baden, 2003
- [4] Quelle: Airbus Deutschland GmbH
- [5] Chawla, K. K.: Composite Materials Science and Engineering. New York: Springer 1987, S. 58
- [6] Ehrenstein, G. W.: Polymer-Werkstoffe Struktur-Eigenschaften-Anwendung, 2. völlig überarbeitete Auflage. München: Carl Hanser Verlag 1999
- [7] Rosso, P.; Friedrich, K.; Wollny, A.: Evaluation of the adhesion quality between differently treated carbon fibers and an in-situ polymerized polyamide 12 system, Journal of Macromolecular Science – Physics 41, 4 & 5 (2002), S. 745-759
- [8] www.cyclics.com
- [9] Edie, D.D.: The effect of processing on the structure and properties of carbon fibres. Carbon, Vol. 36, 4 (1998), S. 345-362
- [10] Chand, S.: Review Carbon fibres for composites. Journal of Materials Science Vol. 35 (2000), S. 1303-1313
- [11] Manson, J.-A. E.; Wakeman, M. D.; Bernet, N.: Composite processing and manufacturing-An Overview. In Kelly, A.; Zweben, C.: Comprehensive Composite Materials, Volume 2, Polymer Matrix Composites, Amsterdam: Elsevier 2000, Chapter 2.16
- [12] Beresheim, G.: Thermoplast-Tapelegen – Ganzheitliche Prozessanalyse und –entwicklung. Dissertation Universität Kaiserslautern, IVW-Schriftenreihe Band 32, Hrsg. Prof. Dr.-Ing. M. Neitzel, 2002, S. 27-31

- [13] Advani, S.G.; Sozer, E.M.: Liquid molding of thermoset composites. In Kelly, A.; Zweben, C.: *Comprehensive Composite Materials, Volume 2, Polymer Matrix Composites*, Amsterdam: Elsevier 2000, Chapter 2.23
- [14] Gibbs, J.W.: *The Collected Works of J.W. Gibbs, Vol. 1*. New York: Longmans, Green 1931
- [15] Guggenheim, E.A.: Transition State. *Faraday Society* 36 (1940), 397
- [16] Young, T.: An essay on the cohesion of fluids. *Philos. Trans. Roy. Soc.*, 95 (1805), 65
- [17] Wu, S.: *Polymer Interfaces and Adhesion*. New York: Marcel Dekker, Inc. 1982
- [18] Yamaki, J.-I.; Katayama, Y.: New method of determining contact angle between monofilament and liquid. *Journal of Applied Polymer Science* Vol.19 (1975), S. 2897-2909
- [19] Carroll, B.J.: The accurate measurement of contact angle, phase contact areas, drop volume, and laplace excess pressure in drop-on-fiber systems. *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 57, 3 (1976), S. 488-495
- [20] Wagner, H.D.: Spreading of liquid droplets on cylindrical surfaces. Accurate determination of contact angle. *Journal of Applied Physics*, Vol. 67, 3 (1990), S. 1352-1354
- [21] Asche, W.: Ermittlung der Oberflächenspannung fadenförmiger Festkörper nach Wilhelmy. *Seifen - Öle - Fette - Wachse* - 112. Jg., Nr.15 (1986), S. 543-545
- [22] Owens, D.K.; Wendt, R.C.: Estimation of surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 13 (1969), S. 1741-1747
- [23] Uyama, Y.; Inoue, H.; Ito, K.; Kishida, A.; Ikada, Y.: Comparison of different methods for contact angle measurement. *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 141,1 (1991), S. 275-279
- [24] Hull, D.; Clyne, T.W.: *An Introduction to Composite Materials*. Second edition. Cambridge: Cambridge University Press 1981, 1996

- [25] Kinloch, A.J.: Adhesion and Adhesives Science and Technology, London: Chapman and Hall 1987
- [26] Palmese, G. R. ; McCullough, R. L.: Kinetic and thermodynamic considerations regarding interphase formation in thermosetting composite systems. Journal of Adhesion 44 (1994), S. 29-49
- [27] Rich, M.J.; Corbin,S.; Drzal,L.,T.: Adhesion of carbon fibers to vinyl ester matrices. Proceedings of 12th International Conference on Composite Materials (ICCM-12). Paris, July 5-9, 1999, on CD-ROM
- [28] Dutschk, V.: Oberflächenkräfte und ihr Beitrag zu Adhäsion und Haftung in glasfaserverstärkten Thermoplasten. Dissertation Technische Universität Dresden 2000
- [29] Bismark., A.: Chemische Modifizierung von Carbonfasern: Elektrokinetische und oberflächenenergetische Charakterisierung / Einfluss auf die Adhäsion zu thermoplastischen Polymeren, Dissertation Technische Universität Berlin 1999
- [30] Rashkovan, I.A.; Korabel'nikov, Yu.G.: The effect of fiber surface treatment on its strength and adhesion to the matrix. Composites Science and Technology Vol. 57 (1997), S.1017-1022
- [31] Hui, Z.; Zhang, Z.; Breidt, C.: Comparison of short carbon fibre surface treatments on epoxy composites I. Enhancement of the mechanical properties, Composites Science and Technology 64, 13-14 (2004), S. 2021-2029
- [32] Hui, Z.; Zhang, Z.; Breidt, C.: Comparison of short carbon fibre surface treatments on epoxy composites II. Enhancement of the wear resistance, Composites Science and Technology 64, 13-14 (2004), S. 2031.2038
- [33] Alexander, M.R.; Jones, F.R.: Effect of electrolytic oxidation on the surface chemistry of type A carbon fibres - Part I, X-ray photoelectron spectroscopy. Carbon Vol. 32, 5 (1994), S. 785-794,
- [34] Dilsiz, N.; Wightman, J.P.: Surface analysis of unsized and sized carbon fibers. Carbon Vol. 37 (1999), S. 1105-1114

- [35] Reis, M.J.; Botelho do Rego, M.; Lopes da Silva, J.D.: An XPS study of the fibre-matrix interface using sized carbon fibres as a model. *Journal of Materials Science* Vol. 30 (1995), S. 118-126
- [36] Kim, J.-K.; Mai, Y.-W.: *Engineered Interfaces in Fiber Composites*. Amsterdam: Elsevier 1998, S. 19 ff.
- [37] Karbhari, V.M.; Kabalnova, L.: Effect of sizing and loading levels on the cure kinetics of carbon fibre vinylester composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* Vol. 20, 2 (2001), S. 90-104
- [38] Garton, A. ; Wnag, S. ; Stevenson, W.T.K. : Chemical effects at carbon-polymer interfaces. In Vigo, T. L.; Kinzig, B.J.: *Composite applications. The role of matrix, fiber and interface*. New York: WCH 1992, Chapter 11
- [39] Palmese, G.R.; Andersen, O.A.; Karbhari, V.M.: Effects of glass fiber sizing on the cure kinetics of vinyl-ester resins. *Composites Part A* 30 (1999), S. 11-18
- [40] Comas-Cardona, S.; Ziaee, S.; Advani, S.G.: Spatially homogeneous gelation in liquid composite molding. *Polymer Engineering and Science* 42, 8 (2002), S. 1667-1673
- [41] Kang, H.M.; Yoon, T.H.; Bump, M.; Riffle, J.S.: Effect of solubility and miscibility on the adhesion behavior of polymer-coated carbon fibers with vinyl ester resins. *Journal of Applied Polymer Science* Vol. 79 (2001), S. 1024-1053
- [42] Drzal, L.T.; Herrera-Franco, P. J.; Ho, H: Fiber-Matrix interface tests. In Kelly, A.; Zweben, C.: *Comprehensive Composite Materials, Volume 2, Polymer Matrix Composites*, Amsterdam: Elsevier 2000, Chapter 5.05
- [43] Kelly, A.; Tyson, W.R.: Tensile properties of fibre reinforced metals: copper/tungsten and copper/molybdenum. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 19 (1965), S. 329-350
- [44] Cox, H.L.: The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. *British Journal of Applied Physics* 3 (1952), S. 72-79
- [45] Scheer, R.J.; Narin, J.A.: A comparison of several fracture mechanics methods for measuring interfacial toughness with microbond tests. *Journal of Adhesion* Vol. 53 (1995), S. 45-68

- [46] Kim, B.; Nairn, J.A.: Experimental verification of the effects of friction and residual stress on the analysis of interfacial debonding and toughness in single fiber composites. *Journal of Materials Science* 37, 18 (2002), S. 3965-3972
- [47] Schüller, T.; Bahr, U.; Beckert, W.; Lauke, B.: Fracture mechanics analysis of the microbond test. *Composites Part A* 29A (1998), S. 1083-1089
- [48] Schüller, T.; Beckert, W.; Lauke, B.; Perche, N.: Analytical and numerical calculation of the energy release rate for the microbond-test. *Journal of Adhesion* Vol. 70 (1999), S. 33-56
- [49] Zhandarov, S.; Pisanova, E.; Lauke, B.: Is there any contradiction between the stress and energy failure criteria in micromechanical tests? Part I. Crack initiation: stress-controlled or energy-controlled? *Composite Interfaces* 5, 5 (1998), S. 387-404
- [50] Pisanova, E.; Zhandarov, S.; Mäder, E.; Ahmad, I.; Young, R.J.: Three techniques of interfacial bond strength estimation from direct observation of crack initiation and propagation in polymer- fibre systems. *Composites Part A*, 32 (2001), S. 435-443
- [51] Zhandarov, S.; Mäder, E.: Characterization of fiber/matrix interface strength, applicability of different tests, approaches and parameters. *Composites Science and Technology* 65 (2005), S. 149-160
- [52] Pitkethly, M.J.; Favre, J.P.; Gaur, U.; Jakubowski, J.; Mudrich, S.F.; Caldwell, D.L.; Drzal, L.T.; Nardin, M.; Wagner, H.D.; Di Landro, L.; Hampe, A.; Armistead, J.P.; Desaeger, M.; Verpoest, I.: A round-robin programme on interfacial test methods. *Composites Science and Technology* 48 (1993), S. 205-214
- [53] Ji, X.; Dai, Y.; Zheng, B.-L.; Ye, L.; Mai, Y.-W.: Interface end theory and re-evaluation in interfacial strength test methods. *Composite Interfaces* Vol.10, 6 (2003), S. 567-580
- [54] Broutman, L.J.: Measurement of the fiber-polymer matrix interfacial strength. *Interfaces in Composites*, ASTM STP 452, American Society for Testing Materials (1969), S. 27-41

- [55] Ageorges, C.; Friedrich, K.; Schüller, T.; Lauke, B.: Single-fibre Broutman test: fibre-matrix interface transverse debonding. *Composites Part A* 30 (1999), S. 1423-1434
- [56] Montes-Morà, M.A.; Young, R.J.: Raman spectroscopy study of HM carbon fibres. Effect of plasma-treatment on the interfacial properties of single fibre-epoxy composites, Part II: Characterisation of the fibre-matrix interface. *Carbon* Vol. 40 (2002), S. 857-875
- [57] Koimtzoglou, C.; Kostopoulos, V.; Galiotis, C.: Micromechanics of reinforcement and damage initiation in carbon fibre/epoxy composites under fatigue loading. *Composites Part A* 32 (2001), S. 457-471
- [58] Zhou, X.F.; Nairn, J.A.; Wagner, H.D.: Fiber-matrix adhesion from the single-fiber composite test, nucleation of interfacial debonding. *Composites Part A* 30 (1999), S. 1387-1400
- [59] Johnson, A.C.; Hayes, S.A.; Jones, F.R.: An improved model including plasticity for the prediction of the stress in fibres with an interface/interphase region. *Composites Part A* 36 (2005), S. 263-271
- [60] Piggott, M.R.: A new model for interface failure in fibre-reinforced polymers. *Composites Science and Technology* Vol. 55 (1995), S. 269-276
- [61] Herrera-Franco, P.J.; Drzal, L.T.: Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites. *Composites* 23,1 (1992), S. 2-27
- [62] Piggott, M.R.: Why interface testing by single-fibre methods can be misleading. *Composites Science and Technology* Vol. 57 (1997), S. 965-974
- [63] Beckert, W.; Lauke, B.: Critical discussion of the single-fibre pull-out test: Does it measure adhesion? *Composites Science and Technology* Vol. 57 (1997), S. 1689-1706
- [64] Ash, J.T.; Cross, W.M.; Svalstad, D.; Kellar, J.J.; Kjerengtroen, L.: Finite element evaluation of the microbond test, meniscus effect, interphase region, and vise angle. *Composites Science and Technology* Vol. 63 (2003), S. 641-651
- [65] Kuhn, H.; Medlin, D.: *ASM Handbook*. Vol. 8: Mechanical testing and evaluation. Metals Park, OH: ASM International 2000

- [66] Drzal, L.T.; Madhukar, M.: Fibre- matrix adhesion and its relationship to composite mechanical properties. *Journal of Materials Science* Vol. 28 (1993), S. 569-610
- [67] Hoecker, F.: Grenzflächeneffekte in Hochleistungsfaserverbundwerkstoffen mit polymeren Matrices. Dissertation Universität Kaiserslautern 1996. Fortschr.-Ber. VDI Reihe 5 Nr. 439. Düsseldorf: VDI Verlag 1996
- [68] Schneider, K.; Lauke, B.; Beckert, W.: Compression Shear Test (CST), a convenient apparatus for the estimation of apparent shear strength of composite materials. *Applied Composite Materials* Vol. 8 (2001), S. 43-62
- [69] Maier, M.: Experimentelle Untersuchung und numerische Simulation des Crashverhaltens von Faserverbundwerkstoffen. Dissertation Universität Kaiserslautern 1990
- [70] Piggott, M.R.: Failure of fibre-polymer interfaces. *International Workshop on Fracture Mechanics and Advanced Engineering Materials*, Dec 8-10, 1999, University of Sydney
- [71] Piggott, M.R.: Why the fibre/polymer interface can appear to be stronger than the polymer matrix? *Composites Science and Technology* Vol. 57 (1997), S. 853-857
- [72] Chan, M.; Piggott, M.R.: Transverse tests for fibre-polymer adhesion evaluation. *Composite Interfaces* Vol. 6, 6 (1999), S. 543-556
- [73] De Kok, J.M.M.; Peijs, T.: Deformation, yield and fracture of unidirectional composites in transverse loading. 2. Influence of fibre-matrix adhesion. *Composites Part A* 30 (1999), S. 917-932
- [74] Klisch, A.; Fiedler, B.; Schulte, K.: Interfacial transverse failure in polymer composites. *Handbook of Extended Abstracts of ICCI-VII*, Fujisawa, Shonan, Japan, May 10-13, 1998, S. 94-95
- [75] Nishino, T.; Naito, H.; Nakamura, K.; Nakamae, K.: X-ray diffraction studies on the stress transfer of transversely loaded carbon fibre reinforced composite. *Composites Part A* 31 (2000), S. 1225-1230

- [76] Hull, D.: Fractography. Observing, measuring and interpreting fracture surface topography. Cambridge: Cambridge University Press 1999
- [77] Bascom, W.D.; Gweon, S.Y.: Fractography and Failure Mechanisms of Carbon Fiber-Reinforced Composite Materials. In Roulin-Moloney, A.C.: Fractography and Failure Mechanisms of Polymers and Composites. New York: Elsevier Science Publishers 1989, S. 351 ff.
- [78] Friedrich, K.: Fractographic Analysis of Polymer Composites. In Friedrich, K.: Application of Fracture Mechanics to Composite Materials. Composite Materials Series Volume 6. Amsterdam: Elsevier Science Publishers 1989
- [79] Heutling, F.: Mikrofraktographie an CFK-Werkstoffen als Instrument zur Charakterisierung von Materialeigenschaften und zur Interpretation von Versagensphänomenen. Dissertation Universität Kaiserslautern 1999. Fortschr.-Ber. VDI Reihe 5 Nr. 581. Düsseldorf: VDI Verlag 2000
- [80] Selzer, R.: Fraktographische Analyse des Versagensverhaltens von kohlenstoffaserverstärkten Polymer-Verbundwerkstoffen unter Feuchteinfluss. Dissertation Universität Kaiserslautern 1996. Aachen: Shaker Verlag 1996
- [81] Ehrenstein, G. W.; Riedel, G.; Trawiel, P.: Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen. München: Hanser Verlag 1998
- [82] Rosso, P.; Ye, L.; Friedrich, K.; Sprenger, S.: A toughened epoxy resin by silica nanoparticle reinforcement, Journal of Applied Polymer Science, im Druck 2005
- [83] Griffith, A.A.: The phenomena of rupture and flow in solids. Phil. Trans. Roy. Soc. 221 (1920), S. 161 ff.
- [84] Friedrich, K.: Application of Fracture Mechanics to Composite Materials. Amsterdam: Elsevier Science Publishers 1989.
- [85] O'Brien, T. K., "Interlaminar fracture toughness: The long and winding road to standardisation," Composites-Part B Vol. 29 (1998), S. 57-62.
- [86] Williams, J.G.; Pavan, A.: Fracture of Polymers, Composites and Adhesives.ESIS Publication 27. Oxford: Elsevier Science 2000

- [87] Blackman, B.R.K.; Williams, J.G.; Pavan, A.: Fracture of Polymers, Composites and Adhesives II.ESIS Publication 32. Oxford: Elsevier Science 2003
- [88] Moore, D.R.: The Application of Fracture Mechanics to Polymers, Adhesives and Composites.ESIS Publication 33. Oxford: Elsevier Science 2004
- [89] Rosso, P., Friedrich, K., Wollny, A., Mülhaupt, R.: A novel polymerisation moulding system for carbon fibre fabric reinforced thermoplastic polyamide 12, Journal of Thermoplastic Composite Materials 18, No. 1 (2005), 77-90
- [90] Hoecker, F.; Lauke, B.; Karger-Kocsis, J.: Effects of the interface on the crash behaviour of filament wound GF/EP tubes. Proceedings of 7th European Conference on Composite Materials (ECCM-7). London, UK, 1996
- [91] Piggott, M.R.: Mesostructures and their mechanics in fibre composites. Advanced Composite Materials Vol. 6, 1 (1996), S. 75 ff.
- [92] Friedrich, K.: Mesoscopic aspects of polymer composites: Processing, structure and properties. Journal of Materials Science Vol. 33 (1998), S. 5535 - 5556
- [93] Harris, B.: Engineering Composite Materials. Second Edition. London: IOM Communications Ltd. 1999, S. 95
- [94] Krey, J.; Friedrich, K.; Schwalbe, K.-H.: Fracture toughness and fatigue crack propagation of single fibre-bundle reinforced model composites. Journal of Materials Science Letters 6 (1987), S. 851-856
- [95] Nojima, K.; Goto, K.; Otsuka, M.; Kagawa, Y.: Fiber-interface interaction under cyclic loading in fiber reinforced brittle matrix composite: Model experiment. Recent advancement of interfacial materials science on composite materials. Symposium of Interfacial Materials Science on Composites (SIMS-C IV), May 18-20, 1995, Japan, S. 180-183
- [96] Michaeli, W.; Fölster, T.; Klink, R.; Kocker, K.: Faserbündel-Pull-out-Versuch. Kunststoffe 83 (1993), S. 65-68
- [97] Gopal, L.R.; Dharani, N.; Subramaniam, Blum, F.D.: 'Bundle-Debond' technique for characterizing fiber/matrix interfacial adhesion, Journal of Materials Science 29 (1994), S. 1185-1190

- [98] Brandstettera, J.; Peterlika, H.; Krompa, K.; Weiss, R.: A new fibre-bundle pull-out test to determine interface properties of a 2D-woven carbon/carbon composite. *Composites Science and Technology* Vol. 63 (2003), S. 653–660
- [99] Sogabe, K.; Hamada, H.: Evaluation method of mechanical property in fibre bundle interface. Recent advancement of interfacial materials science on composite materials. *Symposium of Interfacial Materials Science on Composites (SIMS-C IV)*, May 18-20, 1995, Japan, S. 140-143
- [100] Wiedmer, S.; Manolesos, M.: Experimental investigation of the pultrusion of carbon fiber/polyamide 12 yarn, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, akzeptiert im März 2004
- [101] Hill, R.; Brooks, R.; Kaloedes, D.: Transverse cracking of fibre bundle composites studied by acoustic emission and Weibull statistics - effects of postcuring and surface treatment. *Journal of Materials Science* Vol. 34 (1999), S. 5215-5226
- [102] Paiva, M.C. Bernardo, C.A.; Nardin, M.: Mechanical, surface and interfacial characterisation of pitch and PAN-based carbon fibres. *Carbon*, Vol. 38 (2000), S. 1323-1337
- [103] Hoecker, F.; Karger-Kocsis, J.: Surface energetics of carbon fibers and its effects on the mechanical performance of CF/EP composites. *Journal of Applied Polymer Science* 59 (1996), S. 139-153
- [104] Ryu, S.-K.; Park, B.-J.; Park, S.-J.: XPS analysis of carbon fibre surfaces - Anodized and interfacial effects in fiber-epoxy composites. *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 215 (1999), S. 167-169
- [105] Pittman Jr., C.U.; Jiang, W.; He, G.R.; Gardner, S.D.: Oxygen plasma and isobutylene plasma treatments of carbon fibers: Determination of surface functionality and effects on composite properties. *Carbon* Vol. 36,1-2 (1998), S. 25-37
- [106] Abu Bakar, A.; Jones F. R.: Correlation of micro-and macrocomposite properties through fragmentation testing. *Proceedings of 12th International Conference on Composite Materials (ICCM-12)*. Paris, July 5-9, 1999, on CD-ROM

- [107] Kessler, A.; Bledzki, A.: Correlation between interphase-relevant tests and the impact-damage resistance of glass/epoxy laminates with different fibre surface treatments. *Composites Science and Technology* 60 (2000), S.125-130
- [108] Gu, W.: Interfacial adhesion evaluation of uniaxial fiber-reinforced-polymer composites by vibration damping of cantilever beam. PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University 1997
- [109] Papanicolaou, G.C.; Klidis, G.M.; Papanikolaou, C.S.: Correlation between micro- and macromechanical properties of composite materials based on a new interphase concept definition. 2nd National Conference on Composite Materials, Conference Center, University of Patras, 6-9 June 2001
- [110] Fiedler, B.; Hojo, M.; Ochiai, S.; Schulte, K.; Ochi, M.: Finite-element modelling of initial matrix failure in CFRP under static transverse tensile load. *Composites Science and Technology* Vol. 61 (2001), S. 95-105
- [111] van den Heuvel, P.W.J.; Goutianos, S.; Young, R.J. ; Peijs, T. : Failure phenomena in fibre-reinforced composites. Part 6: a finite element study of stress concentrations in unidirectional carbon fibre-reinforced epoxy composites. *Composites Science and Technology* 64 (2004), S. 645-656
- [112] Rosso, P.; Fiedler, B.; Friedrich, K.; Schulte, K.: The influence of residual stresses implicated via cure volume shrinkage on CF/VEUH – composites, *Journal of Material Science*, im Druck 2005
- [113] Xu, L.; Mase, T.; Drzal, L.: Influence of cure volume shrinkage of the matrix resin on the adhesion between carbon fiber and vinyl ester resin, *Proceedings of 14th International Conference on Composite Materials (ICCM-14)*, San Diego, California, U.S.A. 2003. on CD-ROM
- [114] Kelly, A.; Stearn, R.J.; McCartney, L.N.: Composite materials of controlled thermal expansion. *Proceedings of 14th International Conference on Composite Materials (ICCM-14)*, San Diego, California, U.S.A. 2003. on CD-ROM
- [115] Fan, S.; Pochiraju, K.: Simulation of residual stress and deformation due to resin transfer modeling process. *Proceedings of the American Society for Composites; Fourteenth technical conference*, Fairborn, Ohio, September 27-29, 1999, S. 344-353

- [116] Fernlund, G.; Poursartip, A.; Twigg, G.; Albert, C.: Residual stress, spring-in and warpage in autoclaved composite parts. Proceedings of 14th International Conference on Composite Materials (ICCM-14), San Diego, California, U.S.A. 2003. on CD-ROM
- [117] Jayaraman, K.; Reifsnider, K.L.: The interphase in unidirectional fiber-reinforced epoxies, effects on residual thermal stresses. *Composites Science and Technology* 47 (1993), S. 119-129
- [118] Zhang, Y.; Xia, Z.; Ellyin, F.: Evolution and influence of residual stresses/strains of fiber reinforced laminates. *Composites Science and Technology* 64 (2004), S. 1613-1621
- [119] Fiedler, B.; Hojo, M.; Ochiai, S: The influence of thermal residual stresses on the transverse strength of CFRP using FEM. *Composites Part A* 33 (2002), S. 1323-1326
- [120] Yang, F.; Pitchumani, R.: Effects of interface formation on the modulus and stress concentration factor of fiber-reinforced thermosetting-matrix composites. *Composites Science and Technology* Vol. 64,(2004), S. 1437-1452
- [121] Stelbrink, K.U.K.: *Micromechanics of Composites, Composite Properties of Fibre and Matrix Constituents*. München: Carl Hanser Verlag 1996, Chapter 3
- [122] Hyer, M.W.: *Stress Analysis of Fiber-Reinforced Composite Materials*. Boston: WCB/McGraw-Hill 1998, Chapter 3
- [123] Puck, A.: Zur Beanspruchung und Verformung von GFK-Mehrschichtverbund-Bauelementen. *Kunststoffe* 57, 12 (1967), S. 965-973
- [124] Varadi, K.; Neder, Z.; Friedrich, K.; Flöck, J.: 3D anisotropic numerical and FE-contact analysis and experimental investigation of a steel ball indented into a fibre-matrix structure with normal and parallel fibre orientation. *Technischer Bericht, IVW-Bericht 97-30*, 1997
- [125] www.tenax-fibers.com
- [126] Louis, M.: *Zur Simulation der Prozesskette von Harzinjektionsverfahren*. Dissertation Technische Universität Kaiserslautern 2004. IVW-Schriftenreihe Band 44, Hrsg. Prof. Dr.-Ing. A.K. Schlarb

- [127] ESIS Protocol for Interlaminar Fracture Testing No. 2, Mode II (ENF), March 1992
- [128] Shen, C.-H.; Springer, G.S.: Moisture absorption and desorption of composite materials. *Journal of Composite Materials* 10 (1976), S. 2-20
- [129] Rosso, P.; Friedrich, K.: Characterisation of different carbon fibre surface treatments and its effects on the interfacial failure behaviour of VEH-model composites; *Plastics, Rubber and Composites* 31, 3 (2002), S. 134-141
- [130] Gryshchuk, O.; Jost, N.; Karger-Kocsis, J.: Toughening of vinylester-urethane hybrid resins through functionalized polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 84 (2002), S. 672-680
- [131] Gryshchuk, O.; Jost, N.; Karger-Kocsis, J.: Toughness response of vinylester/epoxy thermosets with interpenetrating network structure. *IVW-Schriftenreihe Band 33*, Hrsg. Prof. Dr.-Ing. M. Neitzel (2002), S. 25-41
- [132] Karger-Kocsis, J.; Gryshchuk, O.; Schmitt, S.: Vinylester/epoxy-based thermosets of interpenetrating network structure: An atomic force microscopic study. *Journal of Materials Science* 38 (2003), S. 413-420
- [133] Sperling, L.H.; Mishra, V.: The Current Status of Interpenetrating Polymer Networks. In Kim, S.C.; Sperling, L.H.: *IPN's Around the World*, Science and Engineering. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd. 1997
- [134] Kadurina, T.I.; Prokopenko, V.A.; Omelchenko, S.I.: Curing of epoxy oligomers by isocyanates. *Polymer* 33, 18 (1992), S. 3858-3864
- [135] Marshall, P.I.; Attwood, D.; Healey, M.J.: Interface chemistry in carbon fibre/epoxy matrix composites. *Composites* 25, 7 (1994), S. 752-756
- [136] Cazeneuve, C.; Castle, J.E.; Watts, J.F.: The structure of the interface in carbon fibre composites by scanning Auger microscopy. *Journal of Materials Science* 25 (1990), S. 1902-1908
- [137] May, C.A.: *Epoxy Resins, Chemistry and Technology*. New York: Marcel Dekker Inc. 1988. Chapter 3

- [138] Jost, N.: Vernetzung und Chemorheologie von Duromeren mit hybrider und interpenetrierender Struktur. Dissertation Technische Universität Kaiserslautern 2004, IVW-Schriftenreihe Band 43, Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. A.K. Schlarb
- [139] Nelson, K.M.; Pugliano, P.D.; Courdji, R.: Predicting residual stresses in composites. Proceedings of 14th International Conference on Composite Materials (ICCM-14), San Diego, California, U.S.A. 2003. on CD-ROM
- [140] Madhukar, M.S.; Franks, B.; Karkkainen, R.L.; Russell, J.D.: A new method to characterize stiffness development in polymers. Proceedings of 14th International Conference on Composite Materials (ICCM-14), San Diego, California, U.S.A. 2003. on CD-ROM
- [141] Rosso, P.; Varadi, K.: FE macro/micro analysis of thermal residual stresses and failure behaviour under transverse tensile load of VE/CF - fibre bundle composites, Composite Science and Technology, im Druck 2005
- [142] Fletcher, A.J.; Oakeshott, J.L.: Thermal residual microstress generation during the processing of unidirectional carbon fibre/epoxy resin composites: regular fibre arrays. Composites 25 (1994), S. 797-805
- [143] Fletcher, A.J.; Oakeshott, J.L.: Thermal residual microstress generation during the processing of unidirectional carbon fibre/epoxy resin composites: random fibre arrays. Composites 25 (1994), S. 806-813
- [144] Stone, M.A.; Schwartz, I.F.; Chandler, H.D.: Residual stresses associated with post-cure shrinkage in GRP tubes. Composites Science and Technology 57 (1997), S. 47-54
- [145] Andersson, B.; Sjögren, A.; Berglund, L.: Micro- and meso-level residual stresses in glass-fiber/vinyl ester composites. Composites Science and Technology 60 (2000), S. 2011-2028
- [146] Wonderly, C.; Grenestedt, J.; Fernlund, G.; Cepas, E.: Comparison of mechanical properties of glass fiber/vinyl ester and carbon fiber/vinyl ester composites. Composites Part B: Engineering 36 (2005), S. 417-426

- [147] Fiedler B, Hojo M, Ochiai S, Schulte K, Ando M. Failure behaviour of an epoxy matrix under different kinds of static loading. *Composites Science and Technology* 61 (2001), S. 1615-1624
- [148] Tschoegl, N.W. Failure surfaces in principal stress spaces. *Journal of Polymer Science Part C Polymer Symposia* 32 (1971), S. 239-267
- [149] Compston, P.; Jar, P.Y.B.: The influence of fibre volume fraction on the mode I interlaminar fracture toughness of a glass-fibre/vinyl ester composite. *Applied Composite Materials* Vol. 6 (1999), S. 353-368
- [150] Kim, J.-K.; Baillie, C.; Poh, J.; Mai, Y.-W.: Fracture toughness of CFRP with modified epoxy resin matrices. *Composites Science and Technology* 43 (1992), S. 283-297
- [151] Hibbs, M.F.; Tse, M.K.; Bradley, W.L.: Interlaminar fracture toughness and real time fracture mechanisms of some toughened graphite/epoxy composite. In Johnston, N.J.: *Toughened Composites*; ASTM STP 937. ASTM, Philadelphia 1987, S. 115-130
- [152] Xiao, K.; Ye, L.: Fracture mechanisms of rubber-modified epoxies and their fibre composites. *Proceedings of Structure Integrity and Fracture 2000*. Hrsg.: Greg Heness: University of Technology, Sydney, Juni 2000, S. 71-77
- [153] Friedrich, K.; Walter, R.; Carlsson, L.A.; Smiley, A.J.; Gillespie Jr., J.W.: Mechanisms for rate effects on interlaminar fracture toughness of carbon/epoxy and Carbon/PEEK composites. *Journal of Materials Science* Vol. 24 (1989), S. 3387-3398
- [154] Compston, P.; Jar, P.Y.B.; Burchill, P.J.; Takahashi, K.: The effect of matrix toughness and loading rate on the mode-II interlaminar fracture toughness of glass-fibre/vinyl-ester composites. *Composites Science and Technology* 61 (2001), S. 321-333
- [155] Bradley, W.L. Relationship of Matrix Toughness to Interlaminar Fracture Toughness. In Friedrich, K.: *Application of Fracture Mechanics to Composite Materials*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers 1989, S. 159ff.

- [156] Compston, P.; Jar, P.Y.B.; Burchill, P.J.; Takahashi, K.: The transfer of matrix toughness to composite mode I interlaminar fracture toughness in glass-fibre/vinyl ester composites. *Applied Composite Materials* Vol. 9 (2002), S. 291-314
- [157] Lin, K.-F.; Yeh, R.-J.: Moisture absorption behavior of rubber-modified epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science* 86 (2002), S. 3718 - 3724
- [158] Vanlandingham, M.R.; Eduljee, R.F.; Gillespie, Jr., J.W.: Moisture diffusion in epoxy systems. *Journal of Applied Polymer Science* 71 (1999), S. 787-798
- [159] Moore, D.R.; Cervenka, A.: Future requirements in the characterization of continuous fiber-reinforced polymeric composites. *Pure and Applied Chemistry* 74, 4 (2002), S. 601-628
- [160] Baillie, C.; Emanuelsson, J.; Marton, F.: Building knowledge about the interface. *Composites Part A* 32 (2001), S. 305-312

9 Anhang

A.1

Berechnungsformeln der orthotropen Materialeigenschaften des Verbunds nach der modifizierten Mischungsregel [121]:

Elastizitätsmoduli:

$$E_1 = E_1^f \cdot V^f + E^m \cdot (1 - V^f)$$

$$\frac{1}{E_2} = \frac{\frac{V^f}{E_2^f} + \frac{\eta \cdot (1 - V^f)}{E^m}}{V^f + \eta(1 - V^f)}$$

mit $\eta = 0,5$

$$E_2 = E_3$$

Querkontraktionszahlen:

$$\nu_{12} = \nu_{12}^f + \nu^m (1 - V_f)$$

$$\nu_{12} = \nu_{23}$$

$$\nu_{23} = \nu_{23}^f \cdot V^f + \nu^m \cdot V^m \cdot C$$

$$\text{mit } C = \frac{1 + \nu^m - \nu_{21} \cdot \frac{E_m}{E_{11}}}{1 - \nu^{m2} + \nu^m \cdot \nu_{21} \cdot \frac{E^m}{E_1}}$$

$$\nu_{21} = \frac{\nu_{12}}{E_1}$$

Schubmoduli:

$$\frac{1}{G_{12}} = \frac{\frac{V^f}{G_{12}^f} + \frac{\eta'(1-V^f)}{G^m}}{V^f + \eta'(1-V^f)}$$

mit $\eta' = 0,6$

$$G_{23} = \frac{E3}{2(1+\nu_{23})}$$

A.2

Materialeigenschaften, die bei der Finiten Elemente Modellierung verwendet wurden

	VEUH 20 °C	VEUH 100 °C	VEUH 150 °C	CF	Verbund 20 °C	Verbund 100 °C	Verbund 150 °C
E_1 [MPa]	2800	2250	1900	235000	110033	109737	109548
E_2 [MPa]				15000	5760	4860	4239
E_3 [MPa]				15000	5760	4860	4239
G_{12} [MPa]				8960	2162	1787	1537
G_{13} [MPa]				8960	2162	1787	1537
G_{23} [MPa]				8270	1953	1648	1437
ν_{12}	0.35	0.35	0.35	0,166	0,265	0,265	0,265
ν_{13}				0,166	0,265	0,265	0,265
ν_{23}				0,4	0,474	0,474	0,474
α_1 [1/K]	50 E-6	55 E-6	55 E-6	-0,54 E-6	0,15 E-6	0,073 E-6	0,02 E-6
α_2 [1/K]				10,1 E-6	40,9 E-6	44,6 E-6	44,6 E-6
α_3 [1/K]				10,1 E-6	40,9 E-6	44,6 E-6	44,6 E-6

10 Liste der Veröffentlichungen und studentischen Arbeiten

Zeitschriften

1. Rosso, P.; Friedrich, K.: Characterisation of different carbon fibre surface treatments and its effects on the interfacial failure behaviour of VEH-model composites; *Plastics, Rubber and Composites* 31, 3, 2002, 134-141
2. Brovko, O., Rosso, P., Friedrich, K.: Adhesion between differently treated fibres and a hybrid resin system; *Journal of Materials Science Letters* 21, 2002, 305-308
3. Rosso, P., Friedrich, K., Lenz, C., Ye, L.: Effects of vinylester – modification on the mechanical and interfacial properties of their carbon fibre reinforced – composites, *Composites Part A*, in Korrektur 2005
4. Rosso, P., Varadi, K.: FE macro/micro analysis of thermal residual stresses and failure behaviour under transverse tensile load of VE/CF - fibre bundle composites, *Composite Science and Technology*, im Druck 2005
5. Rosso, P., Fiedler, B., Friedrich, K., Schulte, K.: The influence of residual stresses implicated via cure volume shrinkage on CF/VEUH – composites, *Journal of Material Science*, im Druck 2005
6. Rosso, P., Friedrich K.: Charakterisierung der Haftungsqualität zwischen unterschiedlich behandelten Kohlenstofffasern und einer polymeren Matrix anhand verschiedener Faserbündeltests, Flüssigimprägnierung mit Duro- und Thermoplasten, Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. Manfred Neitzel, ISBN-3-934930-21-2, Kaiserslautern, 2001, S. 89 – 103
7. Rosso, P., Friedrich K.: Einfluss der Faser / Matrix – Haftung auf das mechanische Eigenschaftsprofil modifizierter kohlenstofffaserverstärkter Vinylester - Harze, IVW-Kolloquium 2004, Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb, ISBN-3-934930-44-1, Kaiserslautern, 2004, S. 91 – 103

Konferenzen

8. Rosso, P., Friedrich K.: Effects of the interface on the micro- and macromechanical behaviour of carbon fibre reinforced polymer composites, Interfacial Phenomena in Composite Materials 2001, Proceedings, 11-14 September 2001, Arcahon, France
9. Rosso, P., Friedrich K.: Effects of carbon fibre sizing on interface-sensible micro- and macromechanical testing methods, Proceedings, Macro 2002, 39th International Symposium on Macromolecules, July 7-12, 2002, Peking, China
10. Rosso, P., Friedrich K.: Effects of carbon fibre sizing on interface - relevant testing methods using a VEUH-matrix system, Proceedings, Interfaces and Interphases in Multicomponent Materials, October 5 - 8, 2003, Balatonfüred, Hungary
11. Rosso, P., Friedrich K., Varadi, K.: Effects of thermal residual stresses on the failure behaviour of CF/VE fibre-bundle-composites, ICCE-12, 1-6 August 2005, Tenerife, Spain

Diplomarbeiten

12. Petry, M: Mechanical, superficial and interfacial characterisation of carbon fibres and carbon fibre/VEUH composites, Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern / Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2000.